CHEM. LIBRARY
FEB 8 1922
CHEMICAL LIBRARY
FEB 10 1922

1921. No. 5—8.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 103.

FÜNFTES BIS ACHTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 60.—; Norwegen Kr. 21.—; Schweden

Inhalt.

Seite

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl †: Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate 129

J. Tröger und Fr. Bolte: Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen 163

J. Tröger und W. Menzel: Aufbau von β-arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in α-Stellung 188

B. M. Margosches und Richard Baru: Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens 216

Arthur Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. (Dritte Abhandlung.) Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren 227

Walter Hückel: Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion 241

H. Finger und Lina Eirich: Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren. (Vorläufige Mitteilung.) 249

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate.

Von

Hans Th. Bucherer und **Rudolf Wahl** †.[1])

(Eingegangen am 31. August 1921.)

A. Theoretischer Teil.

Vor einigen Jahren stellte H. Bucherer[2]) durch Verschmelzen der von Armstrong und Wynne charakterisierten 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure mit Ätzkali eine bisher unbekannte Aminonaphtolsulfonsäure dar, die gleich der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (J-Säure) ein Sulfoderivat des 2,5-Aminonaphtols ist und o-Oxyazokörper liefert, da die 1-Sulfogruppe den Eintritt einer Azogruppe in die 8-Stellung erschwert. Die dadurch zustande kommende Amphistellung von Amino- und Azogruppe berechtigte zu der Hoffnung, daß hier ähnliche wertvolle Eigenschaften zutage treten würden, wie sie die J-Säure gezeigt hatte. Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten:

1. die Darstellung der neuen Säure unter wechselnden Bedingungen bezüglich der Ausbeuten und Nebenreaktionen klarzulegen und

2. die Säure in ihrem Verhalten gegenüber den wichtigsten Reagenzien zu studieren.

---

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde Anfang 1913 in dem damals von mir geleiteten Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Dresdner Technischen Hochschule abgeschlossen; ihre verzögerte Veröffentlichung hängt mit rein äußerlichen Gründen zusammen. Mein unvergeßlicher Mitarbeiter, R. Wahl, dessen hervorragende Begabung und ausgezeichneten Charaktereigenschaften zu den schönsten Zukunftshoffnungen berechtigten, starb den Heldentod für sein Vaterland Anfang Oktober 1914. **Bucherer.**

[2]) D.R.P. Nr. 233105; Frdl. X, 188.

I. Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure zur 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

1. Darstellung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Nach Armstrong und Wynne[1]) wird die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure beim Sulfonieren in zwei Disulfonsäuren übergeführt, indem hauptsächlich in 7, zum geringen Teil in 1 eine Sulfogruppe eintritt. Zur Isolierung der beiden Isomeren ist eine ziemlich langwierige Trennung über die neutralen Kalisalze erforderlich.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Eigenschaft der 2,1-Naphtylaminsulfonsäure benutzt, bei niedriger Temperatur mit schwachem Oleum völlig und ausschließlich in die 2,1,5-Disulfonsäure überzugehen.[2]) Man hält zweckmäßig die Temperatur unter 50° und geht mit dem Oleumgehalt nicht über 10%; stärkeres Oleum sulfoniert ziemlich leicht weiter zur 2,1,5,7-Naphtylamintrisulfonsäure.

2. Haupt- und Nebenreaktionen bei der Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Für β-Naphtylamin- und -Naphtolderivate hat sich ergeben[3]), daß am leichtesten die 4-, dann die 5- und 8- (also zuerst drei α-Stellungen), darauf die 7-, 3-, 6- und 1-Sulfogruppe verschmolzen wird. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der o-ständigen Sulfogruppe gegen Alkali, der eine um so größere Angreifbarkeit durch Säuren gegenübersteht. Nach der Diazotierung der Aminogruppe hingegen zeigt die in der 1-Stellung befindliche Sulfogruppe eine so leichte „Verschmelzbarkeit", daß schon Alkalicarbonate imstande sind, sie durch Hydroxyl zu ersetzen.[4])

Daraus resultiert für die Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure hauptsächlich folgender Vorgang:[5])

---

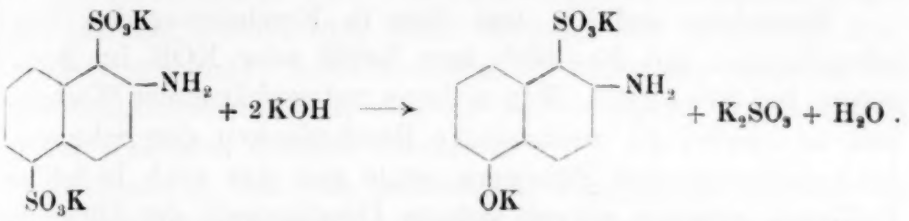
[1]) Proc. chem. Soc. **1890**, S. 128.

[2]) Proc. chem. Soc. **1896**, S. 238.

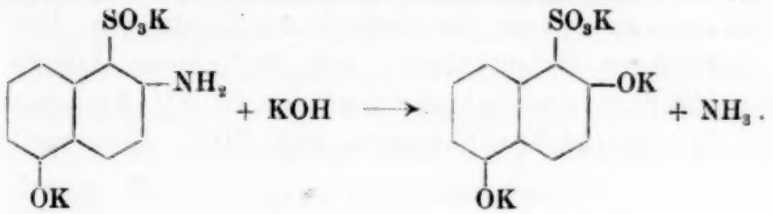
[3]) Friedländer, Fortschritte Bd. 4, S. 510.

[4]) D.R.P. Nr. 145906.

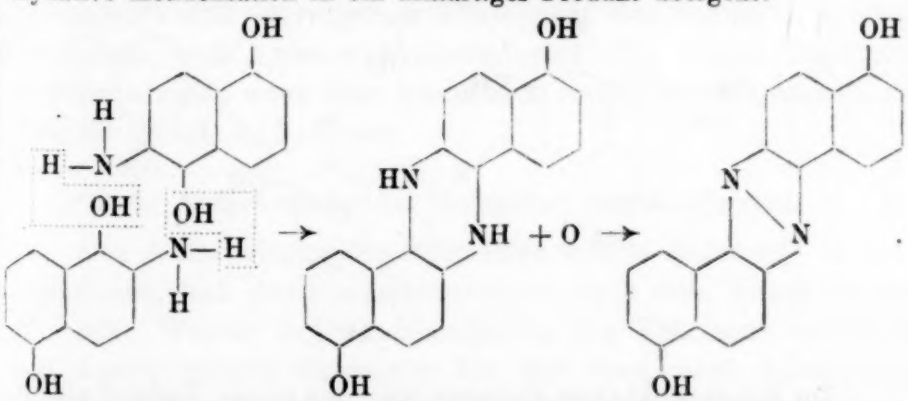
[5]) Es ist dagegen nicht ausgeschlossen, daß bei längerer Dauer auch die zweite Sulfogruppe angegriffen wird, und das entstehende



Die zahlreichen Versuche, die geeigneten äußeren Bedingungen für eine gute Ausbeute der A-Säure zu treffen, lieferten nie einen auch nur annähernd quantitativen Verlauf und befriedigend glatte Verschmelzung. Abgesehen davon, daß sich ein Teil überhaupt den angewandten Titrationsmethoden entzog, spielte sich bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung des Schmelzmittels auf das Reaktionsprodukt noch ein zweiter Vorgang ab: der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl.



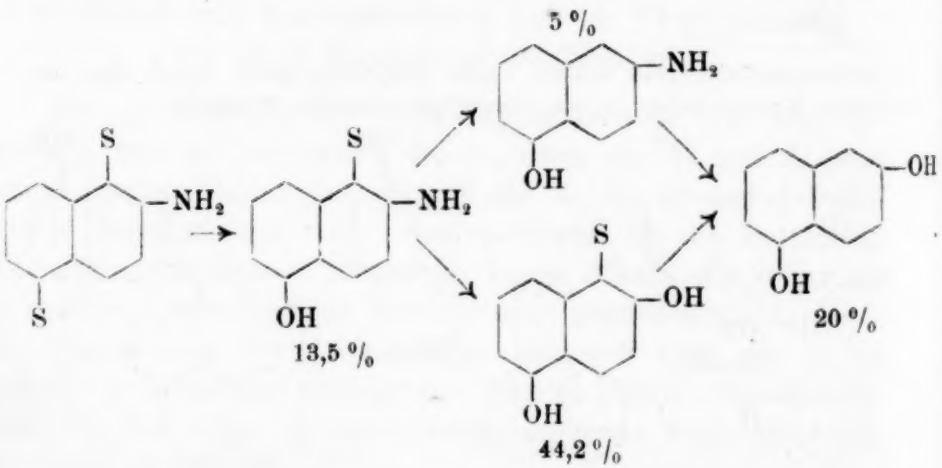
2,1-Aminonaphtolderivat infolge seiner Unbeständigkeit durch eine Art oxydative Kondensation in ein azinartiges Produkt übergeht:



Die tiefere Färbung der Schmelze und die Tatsache, daß sich ein orangefarbener, gut krystallisierender Körper aus einem schmutzigen Niederschlag der bis zur SO_2-Entwicklung angesäuerten Lösung der Schmelze isolieren ließ, sprechen für eine ähnliche weitergehende Kondensation. Der Körper löste sich in Äther mit intensiv grüner Fluorescenz, mit starken Säuren färbte er sich rotviolett; Natronlauge löste ihn leicht mit bordeauxroter Farbe.

Leider mußte aus Substanzmangel auf eine Analyse verzichtet werden.

Besonders auffällig trat dies in Erscheinung bei Verschmelzungen mit 50—60 %iger NaOH oder KOH im Autoklaven bei 200—240°. Von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist hierbei die mechanische Beschaffenheit der Schmelze. Im Autoklaven ohne Rührwerk setzte sich das auch in heißer Kalilauge ziemlich schwer lösliche Dikaliumsalz der Disulfonsäure bald zu Boden, während das Kalisalz des Reaktionsproduktes infolge seiner Leichtlöslichkeit der Einwirkung des Alkalis dauernd ausgesetzt war und unter Umständen ebenso schnell die Umwandlung in Dioxysulfonsäure erlitt, wie durch Verschmelzung A-Säure nachgebildet wurde. Da die 2,5-Dioxy-1-sulfonsäure (= 1,6,5-) außerordentlich leicht die Sulfogruppe einbüßt, kann man die A-Säure unter Druck bei Temperaturen um 250° völlig in 1,6-Dioxynaphtalin überführen. Ein Versuch sei angegeben, um das Gesagte zu illustrieren: Bei 240° und 8-stündiger Schmelzdauer mit 66 %igem Ätzkali entstanden 13,5 % Aminonaphtolsulfonsäure, ca. 5 % Aminonaphtol, 44,2 % Dioxynaphtalinsulfonsäure und 20 % Dioxynaphtalin.



Im Rührautoklaven dagegen war der ganze Verlauf gleichmäßiger. Die Ammoniakabspaltung begann erst gegen das Ende hin beträchtlich zu werden, so daß es sich als günstigstes Arbeitsverfahren empfahl, nur bis zu $^2/_3$ zu verschmelzen. Die in 1—2 Vol. warmen Wassers aufgenommene Schmelze läßt sich durch Filtrieren vom größten Teil des unverschmolzenen Dikaliumsalzes trennen, welches dann wieder in den Prozeß zurückkehren kann.

Am raschesten führte die Verschmelzung im offenen Tiegel mit starkem Ätzkali zum Ziel. Versuche mit verschieden konzentrierter Lauge, KOH und NaOH, ließen die Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Nebenvorgänge von der Wahl dieser Faktoren deutlich erkennen.

Ätznatron, das vom technischen Standpunkte aus als das billigere zu empfehlen wäre, erwies sich insofern als ungeeignet, als einmal die Hauptreaktion erst bei 220° verlief, eine Temperatur, bei der die Ammoniakabspaltung ganz beträchtlich war, andererseits aber auch die Schmelze so fest wurde, daß ein Durchrühren unmöglich war.

Ätzkali hingegen gestattete, schon bei 205° die Verschmelzung in ca. einer Stunde durchzuführen, und ließ bis zuletzt die Mischung leichtflüssig. Andererseits trat hier die Oxydationswirkung deutlicher in Erscheinung.

Dem Wasserzusatz war durch die Schmelztemperatur und den Siedepunkt der Lauge eine Grenze gesetzt. Mit steigender Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Verschmelzung zu, gleichzeitig aber auch die der Ammoniakabspaltung. Wasserfrei zu schmelzen empfahl sich aus leicht ersichtlichen Gründen nicht. Die außerordentlich rasche Verschmelzung lieferte bei der erhöhten Schwerlöslichkeit der Ausgangssäure und verringerten Flüssigkeit der Schmelze starkes Schäumen und Ammoniakentwicklung. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn das Verhältnis von Säure zu Ätzkali zu Wasser gleich 1 : 5 : 1 war.

3. Aufarbeitung der Schmelze und Ausbeuten.

Die Aufarbeitung der Schmelzen wurde durchweg so vorgenommen, daß das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit Eis oder Wasser auf ein Mehrfaches des Volumens verdünnt, mit konzentrierter Salzsäure bis zur eben noch alkalischen Reaktion versetzt, abgekühlt und schließlich mineralsauer gemacht wurde. Die ausgeschiedene A-Säure, der Gehalt der Lösungen an alkalisch kuppelnder und an nitritverbrauchender Substanz wurde titrimetrisch mit $^1/_{10}$-n. Lösungen bestimmt.

Die in der Mutterlauge enthaltene alkalisch kuppelnde Substanz konnte sowohl A-Säure, als auch die entsprechende

Dioxysulfonsäure sein. Versuche, durch einfache Titrationsmethoden den Gehalt an beiden gesondert festzustellen, führten zu keinem glatten und brauchbaren Ergebnis. Zur annähernden Bestimmung wurde daher die Löslichkeit der A-Säure in angesäuerter, gesättigter Kochsalzlösung herangezogen. Sie beträgt 2,15 g = 90 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung im Liter. Das Produkt aus dem Volumen der Mutterlauge in Litern und 90 wurde vom Gesamtverbrauch der Mutterlauge an $^1/_{10}$-n. Diazolösung abgezogen, um den Gehalt an Dioxysulfonsäure zu finden. Wenn auch diese Berechnung nicht völlig einwandfrei ist, so geht doch der daraus erhaltene Befund mit den tatsächlichen Erscheinungen ziemlich parallel. Es konnte in allen Fällen, in denen auf diese Weise die Gegenwart von Dioxysulfonsäure angezeigt wurde, ihre Nitrosoverbindung beobachtet werden. Sie scheidet sich aus der sauren Lösung beim Sättigen mit Kochsalz aus und ist an ihren grüngelben, haarfeinen Nadeln leicht von der orangegelben, schwer löslichen Diazo-A-Säure zu unterscheiden.

Was die erzielten Ausbeuten an isolierter A-Säure anbetrifft, so ist es begreiflich, daß die in der Tabelle S. 149 angeführten Resultate starke Abweichungen aufweisen, da ja zum Studium des Verlaufs auch ungünstige Verhältnisse, nicht fertig verschmolzene und überschmolzene Ansätze untersucht werden mußten. Die nach den am glattesten verlaufenen Versuchen (Tabelle, S. 149, Nr. 1—3 und 9—11) noch in größerer Anzahl ausgeführten Kalischmelzen lieferten freie ausgeschiedene A-Säure in ziemlich reinem Zustande in einer Ausbeute, die sich meist nur wenig über 50% erhob.

II. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure und 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure gegen Mineralsäuren.[1]

1. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure gegen wäßrige Säuren.

Einen deutlichen Unterschied legten die beiden α-Sulfogruppen der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure beim Behandeln

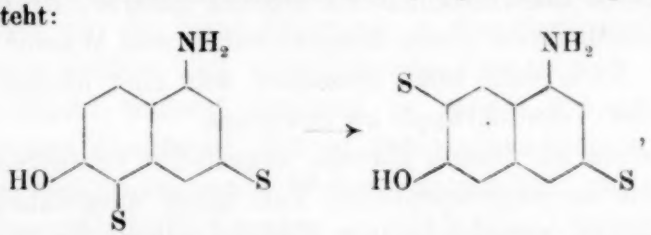
[1] Über den Einfluß der Stellung der Sulfogruppe auf ihre Haftfestigkeit vgl. H. Erdmann, Ann. Chem. 274, 184; A. Green, Ber. 22, 733 (1889); Friedländer u. Lucht, Ber. 26, 3028, 3030 u. 3034 (1893); D.R.P. Nr. 80878, Frdl. IV, 578; D.R.P. Nr. 84952, Frdl. IV, 576.

mit Mineralsäuren an den Tag. Verdünnte Schwefelsäure bewirkte bei mehrstündigem Kochen eine Ausscheidung von Krystallen der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure, die ihrerseits der Hydrolyse widerstand. 50 %ige Schwefelsäure vermochte weiterhin ca. 1 %, 75 %ige ca. 40 % Naphtylamin abzuspalten, während ein Parallelversuch aus der Dahlschen 2,5-Naphtylaminsulfonsäure nur ½ % und 6 % Naphtylamin lieferte. Demnach scheint so hochprozentige Schwefelsäure im Falle der Disulfonsäure beide Sulfogruppen gleichzeitig anzugreifen und unter diesen Umständen die Sulfogruppe in 5-Stellung leichter zu eliminieren, als bei der Dahlschen Monosulfonsäure.

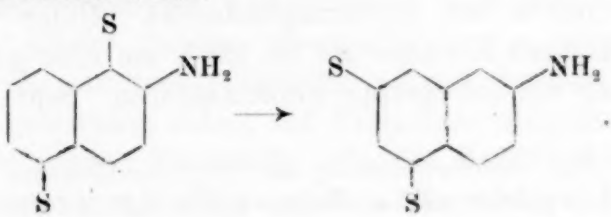
2. Versuch einer Umlagerung[1]) der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure mit Monohydrat.

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, daß monatelanges Stehen mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderungen hervorrief, und auch tagelanges Erwärmen auf dem Wasserbade von keiner Reaktion begleitet war, wurde die

[1]) Die große Lockerung der 1-Sulfogruppe legte den Gedanken nahe, eine Umlagerung zu bewerkstelligen, ähnlich wie sie beim Erhitzen von Salzen der Naphthionsäure auf 200—250° eintritt, wobei die Sulfogruppe in die 2-Stellung wandert, oder wie in einem im D.R.P. Nr. 84952 geschilderten Falle, wo aus 1,6,3,5-Aminonaphtoldisulfonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure die 1,6,3,7-Aminonaphtoldisulfonsäure entsteht:



wobei im vorliegenden Falle zu vermuten war, daß die bei der Sulfonierung der 2,5-Säure neben der 2,1,5-Disulfonsäure entstehende 2,5,7-Disulfonsäure resultieren würde:



Temperatur auf 130° gesteigert. Nach 5 Stunden schied eine Probe beim Eingießen in Wasser einen Niederschlag aus, der sich nach ziemlich mühevollen Untersuchungen als ein Gemisch von 2,7-, 2,6- und 2,5-Naphtylaminsulfonsäure herausstellte. Ein weiterer Versuch bei 105° klärte den Weg auf, auf dem diese Säuren entstanden waren. Primär tritt, bei ca. 100° beginnend, mit Monohydrat Abspaltung der 1-Sulfogruppe ein. 2,5-Säure ist das einzige Reaktionsprodukt. Steigert man die Temperatur nur um wenige Grade, so tritt die von der Sulfonierung des β-Naphtylamins bekannte Umlagerung ein, und es zeigen sich Krystalle der 2,6-Säure; bei 130° überwiegen 2,7- und 2,6-Säure ganz beträchtlich.

Die erhoffte Umlagerung der 2,1,5- in die 2,5,7-Naphtylamindisulfonsäure, die wegen der aus letzterer darstellbaren J-Säure auch technisches Interesse gehabt hätte, blieb demnach aus.[1]) Desgleichen verlief ein Versuch, durch Erhitzen des Kaliumsalzes in siedendem Naphtalin (vgl. D.R.P. Nr. 72833) zum Ziele zu kommen, ohne Erfolg.

3. Verhalten der A-Säure gegen verdünnte Säuren und Wasser.

Die auffällige Beobachtung, daß durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte A-Säure beim alkalischen Kombinieren mit p-Nitrodiazobenzol eine geringe Menge eines ätherlöslichen Farbstoffes lieferte, drängte dazu, die Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren und Wasser zu untersuchen. Nach dem oben Gesagten war eine leichte Abspaltbarkeit der 1-Sulfogruppe zu erwarten.

Mehrere zu diesem Zwecke angestellte Versuchsreihen ergaben, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, daß durch Säuren verschiedenster Konzentration, bis zum reinen Wasser, bei längerem Kochen 2,5-Aminonaphtol gebildet wird. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte A-Säure enthält daher stets Spuren von Aminonaphtolsulfat. Unter Druck genügt zweistündiges Erhitzen auf ca. 150°, um eine quantitative Abspaltung der Sulfogruppe herbeizuführen. Sehr geringe Säure-

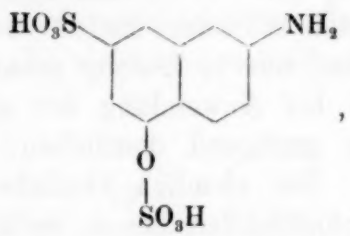
[1]) Über die Sulfonierung der 2,1,5-Disulfonsäure zur 2,1,5,7-Trisulfonsäure mittels starken Oleums vgl. D.R.P. Nr. 80878.

konzentration und Wasser lassen dabei unter Verlust der Aminogruppe zum geringen Teil 1,6-Dioxynaphtalin entstehen.

4. Sulfonierung der A-Säure.

a) Sulfonierungsprodukte.

Konzentrierte Schwefelsäure vermag eine Sulfonierung der A-Säure zu bewirken. Diese leichte Einführung einer Sulfogruppe in den Kern ist auffällig, wenn man berücksichtigt, wie schwer sie bisweilen bei anderen Aminonaphtolsulfonsäuren gelingt. Die J-Säure läßt sich z. B. auch mit 40 %igem Oleum in der Wärme des Wasserbades nicht sulfonieren; das leicht lösliche Einwirkungsprodukt ist vermutlich ein Schwefelsäureester der Konstitution:



der in alkalischer Lösung nicht zu einem Azofarbstoff zu kuppeln vermag.

Nach den ausgeführten Untersuchungen entsteht aus der A-Säure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, am besten unter Eiskühlung, erst eine Aminonaphtoldisulfonsäure ss_1, die beim Eintragen in das vierfache Volumen Wasser zum großen Teil ausfällt. Sie kuppelt mit p-Toluoldiazoniumchlorid äußerst langsam zu einem orangefarbenen, leicht löslichen Azokörper, der so säureempfindlich ist, daß er schon mit Essigsäure nach Blaurot umschlägt; mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid dagegen in alkalischer Lösung glatt zu einem Oxyazokörper; während bei mineralsaurer Kupplung ein schwer löslicher Aminoazofarbstoff entsteht.

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren führt die Disulfonsäure in eine schwer lösliche Monosulfonsäure s_1 über, die alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin normal kuppelt unter Bildung eines gelbstichig roten, mit Essigsäure ebenfalls nach Blaurot umschlagenden Farbstoffs. Da die Kombination mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralsaurer Lösung

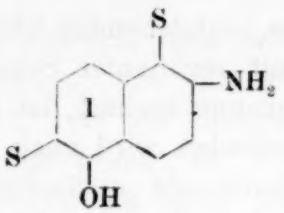
den gleichen Farbstoff entstehen läßt, wie ihn die Säure ss_1 unter denselben Bedingungen liefert, so ist anzunehmen, daß die zur Aminogruppe orthoständige Sulfogruppe in 1, ganz analog wie bei der A-Säure selbst, beim Kochen der Disulfonsäure abgespalten worden ist.

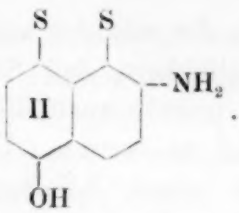
Erwärmt man das ss_1 enthaltende Sulfonierungsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt anscheinend eine Umlagerung ein. Eine der vorhandenen Sulfogruppen wechselt ihren Ort, und zwar derart, daß die entstehende Aminonaphtoldisulfonsäure ss_2 weder alkalisch, noch sauer mit p-Nitranilin zu kuppeln imstande ist. Die Säure zeigt auch das oben von der sulfonierten J-Säure angegebene Verhalten nicht, enthält demnach beide Sulfogruppen im Kern.

Kocht man ss_2 mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt eine Abspaltung viel schwerer ein als bei ss_1. Die nur in geringen Mengen und nur in Lösung erhaltene Aminonaphtolsulfonsäure s_2 ließ bei Anwendung der gleichen qualitativen Reaktionen keinen genügend deutlichen Unterschied gegenüber s_1 erkennen. Die ziemlich ähnlichen Farbstoffnuancen und ihre Säureempfindlichkeit lassen vorläufig die Möglichkeit einer Identität von s_1 und s_2 zu; vielleicht auch ist das Auftreten von s_2 bedingt durch einen Gehalt der Säure ss_2 an ss_1.

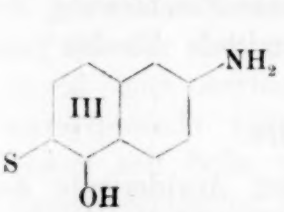
b) Konstitution der Säure ss_1.

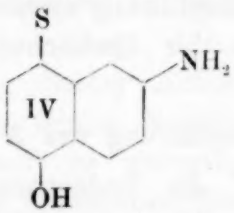
Zieht man aus diesen Beobachtungen Schlüsse auf die Stellung der Substituenten, so scheint man erstens berechtigt zu sein, in ss_1 das Vorhandensein der 1-Sulfogruppe anzunehmen; ferner spricht die Säureempfindlichkeit der Farbstoffe für p-Oxyazokörper, welche nur entstehen können, wenn die 8-Stellung frei ist. Man gelangte demnach zu einer 2,5,1,6-Aminonaphtoldisulfonsäure (I), die, infolge der Stellung der beiden SO_3H-Gruppen in ortho- und ana-Stellung zur OH-Gruppe in 5, auch eine erschwerte Kupplung mit p-Toluidin aufweisen muß. Würde man dagegen den Eintritt der Sulfogruppe in die 8-Stellung annehmen (II), was sich mit ihrer Neigung, in der Kälte α-Stellungen zu bevorzugen, begründen ließe, wegen der peri-Stellung der Sulfogruppen aber unwahrscheinlich ist, so wäre die Säureempfindlichkeit der o-Oxyazofarbstoffe in hohem Grade überraschend.

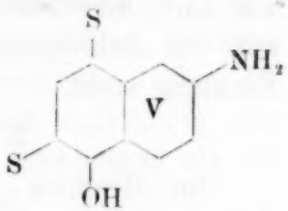




Dazu kommt noch ein zweiter Grund: Durch das Sauerkochen entsteht aus ss_1 eine Aminonaphtolmonosulfonsäure, deren normales Kombinationsvermögen mit diazotiertem p-Toluidin gegenüber dem der schwer kuppelnden Disulfonsäure ss_1 leicht verständlich ist, falls man ihr die Konstitution III zuschreibt. Eine Disulfonsäure von der Konstitution II müßte jedoch in alkalischer Lösung normal kuppeln und würde wahrscheinlich bei der Hydrolyse eine 2,5,8-Säure (IV) liefern, die sich in ihrer Kupplungsfähigkeit in alkalischem Medium von der 2,5,1,8-Säure (II) nicht unterscheiden würde.







Nach einer Angabe im D.R.P. Nr. 70285 bildet die 2,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure eine schwer lösliche Diazoniumverbindung; die der Säure s_1 ist hingegen leicht löslich; demnach sind die beiden Säuren nicht identisch.

c) Konstitution der Säure ss_2.

Das völlige Ausbleiben einer Kupplungsreaktion bei ss_2 schließt Formel I und II aus. Eine Schwefelbestimmung lieferte den Anhalt, daß nur zwei Sulfogruppen im Molekül vorhanden waren. Infolgedessen muß die in 1-Stellung befindliche Sulfogruppe so gewandert sein, daß sie an ihrem neuen Platz nicht nur die p-Stellung zum Hydroxyl, sondern auch die α-Orthostellung zur Aminogruppe vor dem Eintritt einer Azogruppe schützt. Das kann sie nur in 8. Mit der Konfiguration einer 2,5,6,8-Aminonaphtoldisulfonsäure (V) würde auch die schwierigere Abspaltung der α-Sulfogruppe in 8 und die Bildung einer Aminonaphtolsulfonsäure überein-

stimmen, die mit der aus Säure ss_1 entstehenden identisch ist. Die Möglichkeit, daß Säure V, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, primär auch die 6-Sulfogruppe verliert, ist nicht von der Hand zu weisen. Unter Umständen wird auch die Haftfestigkeit einer β-Sulfogruppe durch ein o-ständiges Auxochrom so weit gelockert, daß sie sich in der Abspaltbarkeit den Sulfoguppen der α-Reihe nähert. Längeres Sauerkochen der Disulfonsäure ss_1 lieferte z. B. geringe Mengen Aminonaphtol.

III. Acylderivate.

1. Acylderivate der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Da die Acylderivate der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure von geringem Interesse sind, wurden sie nur einmal bei der Benzoylierung der A-Säure zum Vergleich herangezogen. Dabei zeigte es sich, daß, unter den gleichen Bedingungen wie dort, hier keine Acylierung eintrat, eine Erscheinung, die mit der Schwierigkeit der Umkochung mittels Bisulfit[1]) im Einklang steht.

2. Acylierung der A-Säure.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Acylderivate der J-Säure für die Darstellung säureechter Baumwollfarbstoffe[2]) wurden vor allem die N-Acylderivate der A-Säure dargestellt. Doch lassen sich in den meisten Fällen beide Auxochrome leicht durch einen Säurerest verschließen.

a) Acetylderivate.

In acetatischer Lösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid auf 40° erwärmt, geht die A-Säure leicht in das N-Acetylprodukt über, ein großer Überschuß acetyliert auch die Hydroxylgruppe bei längerem Schütteln in der Kälte. Das Diacetylprodukt wird durch Erwärmen mit Sodalösung leicht verseift und in das Monoprodukt übergeführt. Dieses ist in Wasser ziemlich löslich. Mit diazotiertem α-Naphtylamin liefert es einen klaren, noch gelbstichig roten Farbstoff, der leicht auf Baumwolle zieht.

---

[1]) Vgl. die später erscheinende Abhandlung: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze usw. von H. Th. Bucherer und R. Wahl.

[2]) Friedländer, Fortschritte VI, 955.

Beim Versuch, freie A-Säure unter Ausschluß von Wasser durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu acetylieren, trat auf Zufügen weniger Tropfen konzentrierter Natriumacetatlösung zu dem anscheinend unverändert gebliebenen Gemisch unter heftiger Reaktion Lösung und tiefe orangerote Färbung ein. Beim Eintragen in Wasser schied sich ein orangegelber Körper aus, der in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich war, desgleichen in Alkalien, und der mit diazotiertem p-Toluidin zu einem blaustichig braunroten Farbstoff kuppelte. Diese Reaktion, welche zweimal zu verschiedenen Zeiten mit kleinen Mengen erhalten worden war, versagte ein drittes Mal vollständig und ließ sich nicht wieder herbeiführen. Ihr Zustandekommen ist daher unaufgeklärt.

b) Benzoylderivate.

Sowohl in sodaalkalischer, als auch ätzalkalischer Lösung tritt mit der theoretischen Menge, d. h. 2 Molekülen, Benzoylchlorid eine Acylierung beider Auxochrome ein. Das Dibenzoylprodukt fällt in feinen Nadeln fast vollständig aus. Kochen mit Soda verseift es wesentlich schwieriger als die Diacetylverbindung zum Monobenzoylderivat.

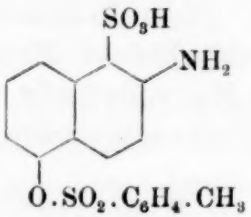
Der p-Toluidin- und der α-Naphtylaminazofarbstoff weisen einen blaustichig roten, feurigen Ton und große Affinität zur Baumwollfaser auf.

c) p-Toluolsulfonylderivat.

In einer Patentschrift[1]) der A.-G. f. A., Berlin, wird einer von anderen Säurechloriden abweichenden Eigenschaft des p-Toluolsulfochlorids Erwähnung getan. Während Acetylchlorid und Benzoylchlorid eine Aminogruppe ohne Schwierigkeit acylieren, und zwar unter geeigneten Bedingungen mitunter quantitativ, ohne ein gleichzeitig vorhandenes Hydroxyl zu verändern, läßt p-Toluolsulfochlorid die Aminogruppe der 2,1- und 1,2-Aminonaphtolsulfonsäure angeblich unberührt und verestert nur das Hydroxyl. Ganz im Einklang damit gelang es auch bei der A-Säure nicht, mittels p-Toluolsulfochlorid ein N-Acylderivat zu isolieren. Das Reaktionsprodukt eines An-

[1]) D.R.P. Nr. 193099.

satzes, in dem 2 Mol. Säurechlorid auf 1 Mol. A-Säure zur Einwirkung gebracht worden waren, enthielt nur 2 Schwefelatome im Molekül, kuppelte sodaalkalisch nicht, dagegen nach dem Kochen mit verdünnter Natronlauge, und zwar wie die A-Säure. Nitrit führte es in eine hellgelbe Diazoniumverbindung über, die, einmal ausgeschieden, infolge ihrer großen Schwerlöslichkeit kaum eine Kupplung zeigte. Der Arylsulfonylrest verschloß demnach die Hydroxylgruppe; der Körper



war für die Farbstoffbildung ohne Interesse.

d) Carbonylderivat (Harnstoff der A-Säure).

Gewisse Aminonaphtolsulfonsäuren werden durch Einleiten von Phosgen in ihre alkalische Lösung in die leicht löslichen Harnstoffe[1]) übergeführt. Die Hydroxylgruppe beginnt erst zu reagieren, wenn die Konzentration der Aminogruppe durch Harnstoffbildung stark abgenommen hat. Demgemäß erreicht die Carbonatbildung — im Gegensatz zu einer Angabe im D.R.P. Nr. 116200 — bei fortgesetzter Einwirkung von $COCl_2$ bis zum annähernden Verschwinden der Diazotierbarkeit einen beträchtlichen Wert, im untersuchten Falle der J-Säure ca. 36%. Unterhalb einer gewissen Verdünnung scheint die Aminogruppe überhaupt nicht mehr mit Phosgen zu reagieren.

Die Acylierung der A-Säure mit $COCl_2$ verläuft derart, daß z. B. im Verlauf der ersten 5 Stunden nur Harnstoffbildung eintritt, und dadurch der Betrag an diazotierbarer Substanz auf einen niedrigen Wert sinkt. Dieser bleibt dann annähernd konstant, während die Kupplungsfähigkeit, infolge von Carbonatbildung, in den nächsten 5 Stunden bis zu eben jenem Grenzwert abnimmt.

Die Carbonate zersetzen sich leicht unter CO_2-Abspaltung; schon Stehen in kalter ätzalkalischer Lösung führt eine Ver-

[1] D.R.P. Nr. 116200.

seifung herbei. Kochen mit Ätzalkalien, sogar schon mit Ammoniak, zersprengt auch die Carbonylstickstoffbindung unter Rückbildung der Ausgangssäure.

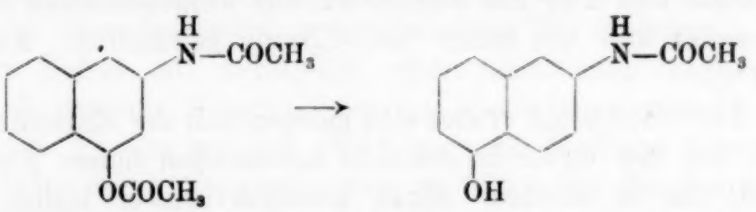
Der Harnstoff der A-Säure ist in Wasser leicht löslich, läßt sich aber durch Aussalzen gewinnen. Beim Erhitzen auf 105° spaltet sein Natriumsalz die Sulfogruppe in 1 ab, und es entsteht der in wäßriger Säure oder Sodalösung unlösliche, in Natronlauge leicht lösliche 5,5′-Dioxy-2,2′-dinaphtylharnstoff.

Wie die Analogie zur J-Säure schon erwarten ließ, zeigen die Farbstoffe des A-Säureharnstoffs eine große Affinität zur Baumwollfaser. Die Nuancenverschiebung nach Blaurot ist allerdings gering. Auch steht die Leuchtkraft der Ausfärbungen hinter der der J-Säurefarbstoffe zurück. Bemerkenswert ist die große Löslichkeit des p-Toluidin-Disazofarbstoffs aus 5,5′-dioxy-2,2′-dinaphtylharnstoff-1,1′-disulfonsaurem Natron, verglichen mit dem entsprechenden J-Säureprodukt.

3. Das 2,5-Aminonaphtol und seine Acylderivate.

Die leichte Bildungsweise des 2,5-Aminonaphtols durch Erhitzen der A-Säure mit Mineralsäuren unter Druck auf 150° sowie der Umstand, daß sich bisher in der Literatur keine näheren Angaben über seine Eigenschaften finden, gab Veranlassung zur Reindarstellung dieses Körpers und einiger Acylderivate. Entsprechend seiner Zwitternatur löst es sich in Ätzalkalien und bildet auch mit Säuren gut krystallisierende Salze. Aus essigsaurer Lösung fällt es aus und ist in freiem Zustande ziemlich haltbar. Am Licht färbt es sich braun und schmilzt bei 199,5° unter Zersetzung.

Essigsäureanhydrid bildet in acetatischer Lösung ein Diacetylprodukt vom Schmp. 130°, das durch Kochen mit Soda in das Monoacetylprodukt vom Schmp. 98—99° übergeht.



Benzoylchlorid acyliert ebenfalls, nach Schotten-Baumann verwandt, beide Auxochrome. Das entstehende Di-

benzoylaminonaphtol vom Schmp. 230° wird wegen seiner Schwerlöslichkeit schon schwieriger verseift. Kochen mit alkoholischer Kalilauge führt auch hier zum Monobenzoylprodukt vom Schmp. 203°.

Die aus 2,5-Aminonaphtol und seinen kupplungsfähigen Acylderivaten erhältlichen schwer löslichen, meist violettstichig braunroten Farbstoffe sind ohne färberischen Wert.

B. Experimenteller Teil.

I. Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure zur A-Säure.

1. Darstellung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

223 g = 1 Mol. 2,1-Naphtylaminsulfonsäure wurden im Mörser gut verrieben und allmählich unter Kühlung in ein Gemisch von 150 g Oleum von 63% und 1100 g Monohydrat = 1250 g Oleum von $7^1/_2$% eingetragen. Nach $4^1/_2$ Stunden war die Sulfonierung bei einer Temperatur von 30–40° beendet.

Der Reaktionsverlauf ist leicht zu verfolgen, da die Monosulfonsäure als solche und in ihren Azofarbstoffen eine wesentlich geringere Löslichkeit zeigt als die sehr leicht lösliche Disulfonsäure. Ist der Farbstoff, den eine diazotierte Probe mit β-Naphtol liefert, noch zum Teil unlöslich, so ist noch 2,1-Säure vorhanden. Noch schärfer ist die folgende Probe: p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt mit der 2,1-Säure in saurer Lösung unter Verdrängung der 1-Sulfogruppe zu einem ätherlöslichen Farbstoff. Die Sulfonierung ist beendet, wenn sich der Äther beim Ausschütteln einer solchen sauren Farbstoffprobe nicht mehr färbt.

Die Sulfonierungsmasse wurde in ein Gemisch von 600 g Kochsalz und 2 kg Eis eingerührt, das ausgeschiedene Na-Salz abgesaugt und mit kalter NaCl-Lösung gewaschen. Ausbeute 88,2%.

Das Natronsalz erwies sich gelegentlich der Kalischmelzen, auch bei den dabei in Betracht kommenden hohen Temperaturen, als in starkem Alkali ziemlich schwer löslich. Zur leichteren Verschmelzung war das Dikaliumsalz erwünscht. Daher wurde der Rückstand wieder in einem Liter Wasser

suspendiert und mit festem KOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das schwer lösliche Dikaliumsalz wurde scharf abgesaugt und mit etwas KCl-Lösung gedeckt. Ausbeute 86,6% (M = 514).

Die Sulfonierung verlief quantitativ.

Die Ausbeuten an ausgeschiedenem Salz waren je nach der Aufarbeitung der Schmelzen verschieden, doch lagen sie nicht fern von 85%. Der Gehalt schwankte zwischen 71 und 80%.

2. Verschmelzung zur A-Säure.

a) Im offenen Tiegel.

In eine Schmelze von 365 g technischem Ätzkali und 75 g Wasser, die sich in einem im Ölbad hängenden Nickeltiegel befanden, wurden bei 190° 73,2 g (= $^2/_{10}$ Mol.) 2,1,5-naphtylamindisulfonsaures Kalium unter Rühren allmählich eingetragen und die Temperatur auf 205° gesteigert. Die ockergelbe Schmelze färbt sich an der Oberfläche durch Luftoxydation tief braun. Während der Reaktion machte sich, gegen Ende ziemlich beträchtlich, NH_3-Entwicklung durch feinblasiges Schäumen bemerkbar. Äußerlich kenntlich ist die Beendigung der Verschmelzung daran, daß sich eine Probe in wenig Wasser leicht zu einer schmutzig bordeauxroten Flüssigkeit löst, ohne körnige Rückstände von unverschmolzenem Kaliumsalz der Ausgangssäure zurückzulassen. Schärfer ist der Nachweis mittels folgender Reaktion: Die Probe wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, SO_2 weggekocht, nach dem Abkühlen mit Nitritlösung diazotiert und nach kurzem Stehen die ausgeschiedene Diazoniumverbindung der A-Säure abfiltriert. Aus der Kupplung der Mutterlauge, in der die eventuell vorhandene, leicht lösliche Diazoniumverbindung der 2,1,5-Säure auf diese Weise angereichert ist, mit β-Naphtol läßt sich die Ausgangssäure sicher an dem leuchtend orangefarbenen Ton erkennen. Die A-Säure liefert mit β-Naphtol einen blaustichig braunroten Farbstoff, der mit Mineralsäuren ein klares Blaurot ergibt.

Nach 60 Minuten bei 205° war die Reaktion beendet. Man kühlte durch Einwerfen von ca. 300 g Eis die Schmelze ab, neutralisierte sie nahezu mit 600 g roher konzentrierter Salzsäure, kühlte die stark erhitzte Lösung mit Eisstücken ab

und säuerte sie bis zur kongosauren Reaktion an. Alsbald fiel unter SO_2-Entwicklung die 2,5,1-Säure in flockiger Form als dicker Brei aus, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wurde.

Volumen der Mutterlauge 1030 ccm. 50 ccm davon verbrauchten 12,46 ccm $^1/_{10}$-n. Nitrit und 9,35 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung; das Ganze also 256,7 ccm $^1/_{10}$-n. Nitrit und 192,4 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung, was 12,8% und 9,6% der angewandten Menge entspricht. Auf unverschmolzene Naphtylamindisulfonsäure fällt demnach 3,2%. Von der abgeschiedenen Säure (163 g) wurden 6 g in 250 ccm Sodalösung gelöst und je 50 ccm mit Nitrit und Diazolösung titriert, wobei 11,13 ccm und 11,18 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung verbraucht wurden. Das entspricht etwa 1520 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung im ganzen oder einer Ausbeute von 76% ausgeschiedener Säure. Nicht mehr durch Titration nachweisbar waren demnach 11,2% (einschließlich gezogener Proben).

b) Im Autoklaven ohne Rührwerk.

Ansatz: 50 g Disulfonsäure ($^1/_{10}$ Mol.), 150 g Ätzkali und 100 g Wasser.

Der erste Ansatz wurde 8 Stunden auf 240° erhitzt. Heftiger Ammoniakgeruch beim Öffnen verriet reichliche Bildung von Dioxynaphtalinderivaten. Aus der braunen Mutterlauge hatten sich Krystalle von K_2SO_3 abgeschieden. Außerdem fanden sich noch Körner unverschmolzener Disulfonsäure vor.

Auf Ansäuern fiel ein geringer braunschwarzer Niederschlag, von dem abfiltriert wurde. Eine Probe des Filtrats gab mit Nitrit

1. winzige Körnchen der Diazo-A-Säure,
2. sternförmige gelbgrüne Nadeln, welche nicht kuppelten,
3. einen gelbflockigen Niederschlag, der ätherlöslich war und ebenfalls nicht kuppelte. 1 wies auf A-Säure, 2 auf Dioxynaphtalinsulfonsäure, 3 auf Dioxynaphtalin. Zur Gewinnung des letzteren wurde die saure Mutterlauge mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, die zurückbleibende, halbflüssige Substanz in warmem Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten erfolgte die Abscheidung farbloser Krystalle eines Körpers, der durch Verhalten und

Schmelzpunkt — 133,5°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 134,5° — als 1,6-Dioxynaphtalin erkannt wurde.[1]) Erhalten wurden 3,2 g = 20%.

Die mit Acetat bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion versetzte Mutterlauge lieferte eine geringe Menge eines ätherlöslichen Körpers, der nach seiner Diazotierbarkeit und Fähigkeit, alkalisch mit Diazoverbindungen zu kombinieren, 2,5-Aminonaphtol sein mußte. Die Mutterlauge enthielt in 1500 ccm 58% vom angewandten Ausgangsmaterial an Dioxysulfonsäure und A-Säure, und zwar von letzterer bis höchstens 14%.

Ein zweiter Ansatz, der bei 220—230° 10—11 Stunden verschmolzen wurde, lieferte ein ähnliches Bild.

Schließlich wurde zur Feststellung der Reaktionstemperatur bei einem gleichen Ansatz mit Ätznatron die Temperatur stufenweise gesteigert:

1. 8 Stunden auf 180°: unverändert,
2. 6 „ „ 200°: schwache Verschmelzung,
3. 7 „ „ 205°: deutliche Verschmelzung, NH_3,
4. $4^1/_2$ „ „ 207° ± 2: weitgehend verschmolzen.

Die Aufarbeitung ergab 20,2% isolierte A-Säure; die Mutterlauge enthielt 25,2% der Ausgangssäure, 14,5% A-Säure, 22,9% Dioxysulfonsäure und wenig Dioxynaphtalin.

Etwas günstiger verlief ein Versuch mit Ätzkali ($18^1/_2$ Std. auf 202°), welcher 39,4% ausgeschiedene A-Säure lieferte. Da als Hauptgrund für die lange Dauer und den unerwünschten Weitergang der Verschmelzung der Mangel einer Durchmischung während des Prozesses erkannt worden war, wurde

c) die Schmelze im Rührautoklaven ausgeführt.

Auch hier ließ sich eine NH_3-Abspaltung nicht vermeiden, doch trat sie wegen des viel gleichmäßigeren Verlaufs mehr zurück als bei b. Der Apparat besaß kein Innenthermometer, so daß eine genauere Feststellung der Verschmelzungstemperatur nicht möglich war. Es wurden 2 Teile Disulfonsäure auf 3 Teile Alkali und 2 Teile Wasser gerechnet und bei

[1]) Ewer u. Pick, D.R.P. Nr. 45229; Claus, dies. Journ. [2] 39, 316 (1889).

einer Ölbadtemperatur von 235—240° 8 Stunden lang gerührt. Eine Probenahme zeigte an, daß zu $^2/_3$ Verschmelzung eingetreten war.

Das Reaktionsgemisch wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und vom Eisenoxyd und dem unverschmolzenen disulfonsauren Kalium (32,1%) abfiltriert. Die Mutterlauge wurde wie oben behandelt und schied 44,6% A-Säure aus, während 4,4% Disulfonsäure, 6,4% A-Säure und 9,1% Dioxysulfonsäure in Lösung blieben.

Ein anderer, nahezu zu Ende verschmolzener Ansatz lieferte

55,7 % freie A-Säure,
3,6 „ ausgeschiedenes Dioxynaphtalin und
3,5 „ A-Säure und
2,3 „ Disulfonsäure } in Lösung;
ca. 10 „ entfallen auf Proben; das übrige war Dioxysulfonsäure.

Erläuterungen zur Tabelle (S. 149).

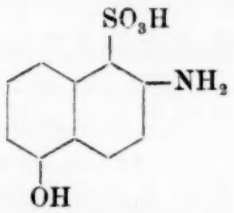
Die Tabelle enthält eine Reihe von Versuchsergebnissen, die beim Schmelzen im offenen Tiegel unter verschiedenen Bedingungen resultierten. Bei 1 bis 5 wurde mit direkter Flamme, bei den übrigen im Ölbad erhitzt. 1 bis 13 betrifft Kalischmelzen, 14 bis 17 Natronschmelzen. Titriert wurde mit $^1/_{10}$-n. Nitritlösung und $^1/_{10}$-n. p-Toluoldiazoniumchloridlösung; Spalte 16 und 17 sind aus der Löslichkeit der A-Säure in angesäuertem kochsalzhaltigen Wasser und Spalte 10 berechnet; ihre Summe ist der Gesamtverbrauch der Mutterlauge an Diazolösung (Spalte 11).

Es ist besonders auf die unterschiedlichen Ergebnisse mit und ohne Anwendung von Wasser, ferner auf die NH_3-Abspaltung bei der Natronschmelze (Spalte 17) infolge der hohen Reaktionstemperatur zu achten. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Zahlen nicht den Wert völlig vergleichbarer Resultate beanspruchen können, da mancherlei wichtige Faktoren, wie z. B. Korngröße des Ausgangsmaterials, Homogenität der Schmelze und dergl. wohl durch den Augenschein beurteilt, doch kaum in Zahlen ausgedrückt werden konnten. Auch sind bei dem raschen Verlauf der Reaktion Schwankungen der Temperatur, Konzentrierung durch Wasserabgabe usw. von Einfluß.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nr.	Angewandt in Mol.	Verhältnis von Säure zu Alkali zu Wasser	Verschmolzen bei °C	Dauer in Minuten	Nach dem Ansäuern fiel aus in g Kon-produkt	Diese verbrauchten $^1/_{10}$-n. Diazolösung	Aus der Mutterlauge schied sich noch aus	Diese verbrauchten $^1/_{10}$-n. Diazolösung	Volumen der Mutter-lauge in ccm	Verbrauch der Mutter-lauge an $^1/_{10}$-n. Diazo-lösung	Mehrverbrauch der Mutterlauge an $^1/_{10}$-n. Nitrit gegenüber Diazo-lösung	Verbrauch des Abe-rischen Auszugs an Diazolösung	Demnach in % Di-sulfonsäure	% Ausgeschiedene A-Säure	% A-Säure in Lösung	% Dioxysulfonsäure in Lösung	% Nichttitrierbar und Trocken	Bemerkungen
1	$^2/_{50}$	1:4:1	200–215	30–40	5,8	215	—	—	1000	100,3	33,6	—	8,3	54	22	3	13	Schmelze inhomogen
2	$^1/_{20}$	1:4:1	210–215	40	11,0	251,8	—	—	1000	101,6	25,0	—	5,0	50,5	18	3	24	
3	$^1/_{20}$	1:4:$^4/_5$	210–214	50	9,1	258,4	—	—	1000	135,1	(–16,8)	—	—	51,6	18	12,3	18	
4	$^1/_{20}$	1:4:1	203	40	20,5	13,0	—	—	1000	200	228	—	49,6	2,6	18	22	8	
5	$^1/_{20}$	1:4:0	210	30	9,8	30,0	—	—	1000	327	71	—	14,2	6,0	18	47,4	14,6	
6	$^1/_{20}$	1:4:0	210	30	—	44,4	—	—	820	257,8	106	—	21,2	8,9	30	21,6	18	
7	$^1/_{20}$	1:5:0	200–203	90	17,5	20,2	6,2	196,0	1000	141,8	57	—	11,4	43,2	18	10,4	17	
8	$^1/_{20}$	1:5:$^1/_2$	200–205	80	8,8	71,6	4,7	174,1	1000	191,1	14	—	2,8	49,1	18	20,1	10	
9	$^2/_{10}$	1:5:1	205	60	163,2	152,0	—	—	1030	192,4	64	—	3,2	76,0	4,6	5,0	11,2	
10	$^2/_{10}$	1:5:1	205	50	23,7*)	897	—	—	1410	248	108	—	5,4	44,9	6,3*)	6,1*)	*)	Werte *) ungenau
11	$^2/_{10}$	1:5:1	205	55	26,9	1018	—	—	1740	376	104	—	5,2	50,6	10,8*)	8,0*)	*)	
12	$^2/_{10}$	1:5:1$^1/_2$	190–205	80	25,4	830	—	—	+670	+60	—	—	1,5	41,5	—	—	—	Unvollst. titriert
13	$^2/_{10}$	1:5:1	205	—	158,0	938	—	—	2000	364	440	—	22,0	46,9	15,2	3,0	13	
14	$^2/_{10}$	1:5:1	220–223	—	14,6	498	1,4	58	2750	781,4	—	136,9	—	27,8	12,5	26,5	26,4	Schmelze wurde fest
15	ca. $^3/_{40}$	1:5:1$^1/_2$	220	—	3,2	90	2,8	106	1810	376,6	176	—	23,3	24,5	23,7	26,6	ca. 3	
16	$^1/_{20}$	1:5:1$^1/_2$	220	—	3,1	101,5	?	15,5	1000	285,7	(–13)	—	—	23,4	18	39,1	19,5	
17	$^1/_{20}$	1:5:2	218–220	90	—	97,1	2,6	57,3	1500	294,0	—	—	—	30,9	27	39,5	11,8	

Eigenschaften der A-Säure.

Die Konstitution der A-Säure als einer 2-Amino-5-naphtol-1-sulfonsäure



ergibt sich aus der Darstellung durch Verschmelzen der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure und der Eigenschaft,

1. alkalisch mit Diazoverbindungen gekuppelt verhältnismäßig säurebeständige o-Oxyazofarbstoffe zu liefern, und

2. in saurer Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem ätherlöslichen Farbstoff zu kuppeln.

0,2157 g gaben 0,2164 g $BaSO_4$.

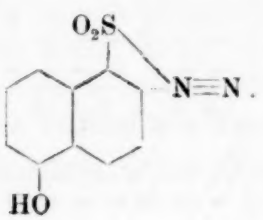
Berechnet für $C_{10}H_9NSO_4$:		Gefunden:
S	13,41	13,67 %.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser zu 2,12 g im Liter löslich (1 : 470), in heißem beträchtlich leichter. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen, flachen oder derbnadelförmigen Prismen mit einem Molekül Krystallwasser. Ihre Salze sind durchweg leicht löslich, die Alkalisalze aussalzbar. Das Dikaliumsalz krystallisiert gut mit 2 aq.; im Liter lösen sich ca. 94 g bei 18°. Die Salze der alkalischen Erden, die viel schwerer krystallisieren, färben sich in feuchtem Zustande rasch violett bis schwarz.

Verdünnte Lösungen der Alkalisalze fluorescieren grün.

Zusatz von $FeCl_3$ zur wäßrigen Lösung der Säure ruft eine rötliche Färbung hervor, die allmählich unter Bildung eines schmutzigbraunen Niederschlages verschwindet.

Besonders charakteristisch für die A-Säure ist die Diazoniumverbindung:



Sie fällt aus der sauren Lösung der Säure auf Nitritzusatz in orangefarbenen, derben Nadeln aus, die häufig scherenförmig verwachsen sind, und besitzt eine wesentlich geringere Löslichkeit als die Säure selbst. Mit Alkalien liefert sie eine für Aminonaphtolderivate charakteristische Farbreaktion, indem sie infolge intramolekularer Kupplung nach Rotviolett umschlägt.

II. Verhalten gegen Säuren.

1. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure gegen Säuren.

a) Wäßrige Säuren.

5 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 100 g 75 %iger Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert zeigte er farblose, rhombische Blättchen neben langen, zu Büscheln und Kugeln verwachsenen Nädelchen. Da auch die Löslichkeit der beiden in etwa gleicher Menge vorhandenen Krystalltypen in heißem Wasser verschieden erschien, wurde versucht, sie zu trennen. Es gelang leicht, da sich in Soda nur die Blättchen lösten. Die anderen Krystalle erwiesen sich als in Äther löslich; daraus umkrystallisiert zeigten sie den Schmp. 111°. Alle Reaktionen bestätigten, daß β-Naphtylamin vorlag. Aus der vom β-Naphtylamin filtrierten Mutterlauge fiel durch Ansäuern ein Körper, der mit der Dahlschen Monosulfonsäure die weitgehendste Übereinstimmung zeigte.

Bei einem gleichen Ansatz mit 50 %iger Schwefelsäure, der 4 Stunden zum Sieden erhitzt wurde, wurde nur etwa 1 % β-Naphtylamin erhalten. Die Möglichkeit, daß in der angewandten Disulfonsäure etwa noch 2,1-Sulfonsäure vorhanden gewesen wäre, wurde durch Kupplungsreaktionen ausgeschaltet.

b) Versuch einer Umlagerung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure mit Monohydrat.

1. 20 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 60 g Monohydrat in einem verschlossenen Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit wurde eine

Probe genommen, mit Wasser verdünnt, mit Acetat abgestumpft und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Unter diesen Umständen liefert die 2,1,5-Säure, infolge der Abspaltung der Sulfogruppe in der 1-Stellung, den schwer löslichen Farbstoff der 2,5-Säure, während die Wanderung der 1-Sulfogruppe in irgend eine andere Stellung die Entstehung eines Farbstoffs größere Löslichkeit zur Folge gehabt haben würde. Auch nach monatelangem Stehen war keine Veränderung zu konstatieren.

2. 5 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 20 ccm Monohydrat bei der Temperatur des siedenden Wasserbades stehen gelassen. Auch hier zeigte sich nach einwöchentlicher Einwirkung noch keine Veränderung.

3. 50 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 100 ccm Monohydrat 5 Stunden im Ölbad auf ca. 130° erhitzt. Genommene Proben zeigten die Bildung schwer löslicher Säuren an. Der Versuch wurde daher unterbrochen, die Schmelze unter Rühren auf 300 g Eis gegossen und die ausgeschiedene Säure (32 g) abgesaugt. Durch mehrfaches Umlösen und fraktionierte Krystallisation ließ sich feststellen, daß drei verschiedene β-Naphtylaminsulfonsäuren entstanden waren, von denen zwei sich als schwer löslich erwiesen, während die dritte in heißem Wasser leicht löslich war und beim Erkalten in seidigen Nadeln auskrystallisierte; eine Schwefelbestimmung zeigte jedoch auch bei ihr nur eine Sulfogruppe an.

0,2237 g gaben 0,2264 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$:	Gefunden:
S 14,3	13,9 %.

Es waren also drei Monosulfonsäuren des β-Naphtylamins entstanden. Die 2,8-Säure schied durch den wesentlich blaueren Ton, den ihre Diazoniumverbindung mit R-Salz liefert, sogleich aus. In Betracht kamen daher nach den bekannten Erfahrungen nur die 2,5-, die 2,6- und die 2,7-Naphtylaminmonosulfonsäure. Die angestellten Farbstoffreaktionen ließen erkennen, daß die leicht lösliche Säure, die ein ziemlich schwer lösliches Na-Salz bildet und beim Kochen mit zur Lösung ungenügendem Wasser, unter Zerfall der langen Nadeln, ein schwer lösliches Pulver liefert, das offenbar eine wasserärmere

Modifikation darstellt, mit der 2,7-Säure identisch ist, während bei der nur in geringen Mengen vorhandenen Dahlschen Säure (2,5) der Nachweis der Identität leicht aus der Krystallform gelang, durch Messen des spitzen Winkels ihrer länglich prismatischen Blättchen (ca. 74,4°).

Außerordentliche Schwierigkeiten machte die zweite der schwer löslichen Säuren, da offenbar Spuren von Beimischungen der 2,7-Säure die Krystallform weitgehend veränderten, eine Eigentümlichkeit, auf die schon Green[1]) hingewiesen hat. Nur durch mehrfaches abwechselndes Überführen in Na-Salz und freie Säure gelang es, die gleichen rhombischen Blättchen wie bei der 2,6-Säure zu erhalten.

Die Annahme, daß die 2,6- und die 2,7-Säure aus der primär durch Abspaltung der 1-Sulfogruppe gebildeten Dahl-Säure unter der Einwirkung der Temperatur und des Monohydrats entstanden sind, wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

4. 25 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 50 ccm Monohydrat im Toluolbad auf 105 bis 107° erhitzt. Nach je 25 Minuten wurde 1 ccm herauspipettiert und unter Kühlung in 2 ccm Wasser gegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde dabei durch einen in zunehmender Menge sich ausscheidenden Niederschlag deutlich sichtbar. Als nach 2 Stunden 35 Minuten die Menge der Ausscheidung annähernd konstant blieb, wurden die Niederschläge der Proben einzeln für sich abgesaugt und einmal aus heißem Wasser umgelöst, während in der Mutterlauge die 2,1,5-Disulfonsäure durch Diazotieren und Kuppeln in abnehmender Menge festgestellt wurde.

Die Niederschläge erwiesen sich nach Reaktion und Krystallform in jedem Falle als 2,5-Naphtylaminsulfonsäure; nur in der zuletzt entnommenen Probe tauchten einzelne Krystalle der schwer löslichen 2,6-Säure (Brönner-Säure) auf. —

2. Verhalten der A-Säure gegen Mineralsäuren.

a) Im offenen Gefäß.

Es wurden je 2 g A-Säure mit 50 ccm Schwefelsäure von solcher Konzentration versetzt, daß jede folgende Lösung die

[1]) Ber. 22, 723 (1889).

halbe Konzentration der vorhergehenden erhielt. Nach dreistündigem Erwärmen auf 45° waren — abgesehen vom überraschenden Ergebnis, daß mit konzentrierter Schwefelsäure eine völlige Umwandlung zu einer neuen, leicht löslichen Disulfonsäure stattgefunden hatte — nur beim Ansatz mit halbkonzentrierter Schwefelsäure merkbare Quantitäten eines ätherlöslichen diazotierbaren Produktes entstanden.

Unter gelegentlicher Probenahme blieben dann die verschiedenen Ansätze $8\,^1/_2$ Stunden auf siedendem Wasserbade der Einwirkung der Säuren überlassen. Zur Probe wurden 10 ccm acetatisch ausgeäthert, der Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit $^1/_{10}$-n. Nitrit titriert Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die dabei beobachteten Resultate:

Konzentration der H_2SO_4 (Vol.)	Normalität	Verbrauch an $^1/_{10}$-n. Nitrit für je 10 ccm	% Aminonaphtol
$^1/_2$	18 n.	5,5	77
$^1/_4$	9 n.	2,8	37
$^1/_8$	4,5 n.	2,5	34
$^1/_{16}$	2,25 n.	2,0	27

Nach diesem Orientierungsversuch wurden des weiteren die Grenzen nach oben und unten zu fixieren gesucht, innerhalb deren diese Hydrolyse noch ohne Nebenreaktion stattfindet. 75%ige H_2SO_4 sulfonierte noch nicht, aus der Lösung schied sich hingegen das Sulfat des 2,5-Aminonaphtols ab.

Zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit n.-Salzsäure wandelte 27% in das Aminonaphtol um. Gegen kochendes Wasser ist die A-Säure anfangs ziemlich widerstandsfähig, bald jedoch tritt durch geringe Abspaltung der Sulfogruppe mineralsaure Reaktion ein, und der weitere Verlauf ist der einer Säurehydrolyse. So waren nach 16 Stunden ca. 36% Aminonaphtol gebildet.

b) Unter Druck.

Die Schwefelsäureabspaltung unter Druck gestaltete sich so glatt, daß sie eine quantitative Darstellungsmethode für das 2,5-Aminonaphtol bedeutet.

5 g A-Säure wurden mit 100 ccm einer Säure von verschiedener Konzentration (zwischen 50 und 0%) im Bombenrohr 1—2 Stunden auf 145—150° erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit von etwa ausgeschiedenen Krystallen der A-Säure oder von Aminonaphtolsalz filtriert, die Mutterlauge mit Soda oder Natriumacetat neutralisiert und die ausfallende freie Base abgesaugt. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich durch Ausäthern noch eine weitere Menge Aminonaphtol gewinnen.

Die Resultate dieser Versuchsreihe faßt folgende Tabelle:

A-Säure in g	Säurekonzentration	Zeitdauer	Temperatur	% Aminonaphtol	% Dioxynaphtalin
5	18 n. H_2SO_4	1 Std.	145°	29	0,6
5	10 n. HCl	1 „	145°	36	
5	7,5 n. HCl	2 „	145°	95	
10	5 n. HCl	2 „	145°	97	
5	$^1/_{100}$-n. H_2SO_4	2 „	150°	95	4,0
5	Wasser	2 „	150°	90	10,4

Die NH_3-Abspaltung unter Druck in der 5. und 6. Reihe ist an und für sich nicht auffällig. Nur geschieht sie im allgemeinen leichter bei α-Naphtylaminderivaten. Man vergleiche als Analogon die Umwandlung der 1,4,6,8-Naphtylamintrisulfonsäure in 1,6,8-Naphtoldisulfonsäure (vgl. D.R.P. 82563).

Bemerkenswert ist der Umstand, daß H_2O stärker NH_3-abspaltend wirkt als starke Salzsäure.

3. Sulfonierung der A-Säure.

Die oben erwähnte Beobachtung, daß schon konzentrierte Schwefelsäure genügt, um die A-Säure in eine leicht lösliche Säure zu verwandeln, führte zur Untersuchung des Sulfonierungsproduktes.

10 g A-Säure wurden mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure so lange auf 40—45° erwärmt, bis nach dem Verdünnen und Diazotieren einer Probe keine Diazo-A-Säure mehr ausfiel. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in 200 ccm gesättigte Kochsalzlösung schied sich ein Brei verwachsener rhombischer Blättchen aus, der abgesaugt wurde und nach einmaligem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle rein war.

Analyse der freien Säure.

0,1684 g gaben 0,2403 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_7S_2$:		Gefunden:
S	20,1	19,6 %.

Die auffällig geringe Kupplungsfähigkeit gegenüber diazotiertem p-Toluidin veranlaßte zu einem Vergleich der Diazotierungs- und Kupplungswerte, welcher ergab, daß über 30 % der diazotierbaren Substanz nicht kombinationsfähig war.

0,703 g Säure wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 30 ccm davon verbrauchten 5,43 ccm $^1/_{10}$-n. Nitrit, dagegen nur 3,50 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung.

Es lagen demnach zum mindesten zwei Säuren vor, deren Entstehungsbedingungen es festzustellen galt.

5 g A-Säure wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, die eine Hälfte (a) bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, die andere (b) im Wasserbade eine Stunde auf ca. 40° erwärmt. Als eine verdünnte Probe von (a) mit Nitrit keine schwer lösliche Diazo-A-Säure mehr ausschied, wurden aus der ersten Hälfte (a) unter Kühlung 2,5 ccm in 10 ccm Wasser eingetragen, der entstandene reichliche Niederschlag (ss_1) abfiltriert, in einer eben hinreichenden Menge Wasser kalt gelöst und durch Zugabe von wenig Kochsalz als saures Natriumsalz gefällt. Durch einmaliges Umlösen erhielt man lange, farblose Nadeln, die sich in Wasser ohne Fluorescenz, auf Alkalizusatz jedoch mit grüner Fluorescenz lösten. Eine nach mehreren Stunden gezogene Probe des kalten Ansatzes (a) zeigte das gleiche Verhalten wie eben beschrieben.

Im Gegensatz dazu schied sich beim Eintragen von 2,5 ccm der zweiten Hälfte (b) in 10 ccm Wasser keine Säure aus, ein Verhalten, das sich auch nach nochmaligem, längerem Erwärmen des Sulfonierungsgemisches nicht änderte. Aus den so erhaltenen Lösungen der als ss_2 zu bezeichnenden Säure wurde die Schwefelsäure durch Kalkmilch gefällt, die Kalksalze auf dem üblichen Wege in die Natriumsalze übergeführt und diese eingedampft. Auf Ansäuern und Aussalzen ihrer konzentrierten Lösungen fiel ein saures Natriumsalz, das aus Wasser umkrystallisiert wurde. — Ein Teil des Sulfonierungs-

gemisches, das 3 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt worden war (c), erstarrte allmählich zu einem Brei von Krystallen, die sich auf Zugabe der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure nicht wieder lösten. Beim Aufarbeiten der erstarrten Schmelze (c) wie oben — es konnten nur annähernd dieselben Bedingungen hergestellt werden — schied sich eine Säure ss_3 in mäßiger Menge aus, die ebenfalls als saures Natriumsalz gereinigt wurde.

Die gleichfalls untersuchten Mutterlaugen gaben, bei ss_2 etwas verwischt infolge eines Gehaltes an ss_1, im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie die Ausscheidungen.

	ss_1	ss_2	ss_3
Diazoverbindung	orangegelb	grünl. gelb	grünl. gelb
+ β-Naphtol	blaust. rot	blaust. rot	blaust. rot
+ Essigsäure	gelbrot	gelbst. rot	gelbst. rot
+ konz. HCl	blaurot	blaurot	blaurot
+ NaOH	blaust. rot	Mißfärbung	Mißfärbung
Sodaalk. + p-Tol.	orange, langs. Kupplg.	keine Kupplg.	keine Kupplg.
Sodaalk. + p-Nitr.	blauviol. Lösg.	Spur e. Fällg.	—
+ Essigsäure	orange Fällg.	orangerote „	—
+ konz. HCl	blaurote „	blaurote „	—
+ NaOH	violettbl. Lösg.	violette Lösg.	—
Sauer + p-Nitran.	blaurote Fällg.	—	—
+ NaOH	rotviolette Lösg.	—	—
Fluorescenz d. norm. Na-Salzes	grün	rotviolett	rotviolett

Es ergibt sich aus dieser Tabelle weitgehende Übereinstimmung zwischen ss_2 und ss_3, dagegen deutliche Verschiedenheit von ss_1. Die Vermutung, daß in ss_2 eine Trisulfonsäure vorliege, wurde durch die Analyse nicht bestätigt.

0,1699 g gaben 0,2345 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8NS_2O_7Na$:	Gefunden:
S 18,80	18,94 %.

Zur Überführung der Disulfonsäure in eine Monosulfonsäure wurde je eine Probe von ss_1 und ss_2 in n.-Schwefelsäure gelöst und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei

schied sich im ersten Fall eine schwer lösliche Säure (s_1) aus, im zweiten war nur die Veränderung zu konstatieren, daß geringe Mengen einer kupplungsfähigen Substanz (s_2) entstanden waren. Beide Proben wurden mit hinreichend Acetat versetzt und von eventuell entstandenem Aminonaphtol durch Ausschütteln mit Äther befreit. Sie zeigten folgendes Verhalten.

	s_1	s_2
Sodaalk. + p-Tol.	erdbeerrot	gelbst. rot
+ Essigsäure	blaurot	blaust. rot
+ konz. HCl	rotblau	rotblau
Sodaalk. + p-Nitran.	grünl. braun. N.	brauner Niederschl.
+ Säure	orangegelber N.	orangegelber „
+ NaOH	blaue Lösung	blaue Lösung
Sauer + p-Nitran.	blaust. braunr. N.	braunroter N.
+ NaOH	rotviolette Lösg.	violette Lösung.

Aus den Angaben spricht zwar nicht völlige Gleichheit, aber immerhin eine weitgehende Ähnlichkeit von s_1 und s_2; jedenfalls auffällige Säureempfindlichkeit der Oxyazofarbstoffe.

Wie im theoretischen Teil näher begründet ist, gilt bezüglich der Stellung der Substituenten bis auf weiteres folgende Auffassung:

ss_1 = 2,5,1,6-Aminonaphtoldisulfonsäure
$ss_2 = ss_3$ = 2,5,6,8-Aminonaphtoldisulfonsäure
$s_1 = s_2$ = 2,5,6-Aminonaphtolsulfonsäure.

III. Acylderivate.

1. 2-Acetylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure.

5 g A-Säure wurden in 20 ccm verdünntem Natriumacetat gelöst, mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzt und 10 Minuten auf 30—40° erwärmt. Als eine mit Nitrit versetzte Probe nicht mehr kuppelte, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Es schied sich ein reichlicher Niederschlag von fast weißen mikroskopischen Nadeln aus, der abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt wurde. Die rein weiße Monoacetylverbindung löst sich

leicht in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Nitrit gibt eine Nitrosoverbindung. Mit diazotiertem p-Toluidin kombiniert sie zu einem leuchtenden gelbstichigen Rot.

2. 2,5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure.

10 g A-Säure (= 283 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung) und 24 g Soda wurden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Nach 10 Minuten kuppelte eine mit Nitrit versetzte Probe kaum noch. Ein dicker Brei feiner rötlichweißer Nadeln schied sich aus, der nach halbtägigem Stehen abgesaugt und mit 50 ccm Wasser nachgewaschen wurde. Die Mutterlauge verbrauchte 28,0 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung, enthielt also etwa 10 % einer Substanz mit freier Hydroxylgruppe.

Die Ausscheidung kuppelte sodaalkalisch nicht, war demnach zweifach acyliert; auf Zusatz von Natronlauge trat jedoch Farbstoffbildung ein. Kochen mit verdünnter NaOH verseifte zu einem kupplungsfähigen, leicht löslichen Körper, der, sauer mit Nitrit versetzt, eine flockige, gelbe Nitrosoverbindung lieferte, während geringe Mengen einer Diazoverbindung in Lösung blieben. Auch nach dem Umkrystallisieren der Dibenzoylverbindung aus Natriumacetatlösung ließen sich auf Nitritzusatz geringe Mengen einer Diazoverbindung nachweisen, ohne daß dafür eine Erklärung zu finden war. Eine Schwefelbestimmung lieferte einen etwas zu hohen Wert:

0,2936 g gaben 0,1630 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}NSO_6Na$:		Gefunden:
S	6,99	7,62 %.

Nunmehr wurde einer vorher nicht beachteten Erscheinung auf den Grund gegangen: Beim Kochen in wäßriger Lösung, wie auch beim Ansäuern, trat deutlicher Benzaldehydgeruch auf. Im letzteren Falle wurde der entstehende Niederschlag oft gallertig. Ein durch Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol gereinigtes Produkt wurde erneut der Analyse unterworfen und lieferte nunmehr zutreffende Werte:

0,1858 g gaben 0,0981 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{17}NSO_6$:		Gefunden:
S	7,34	7,25 %.

Der Benzaldehyd stammte vermutlich aus einer Benzylidenverbindung, die wohl infolge einer Verunreinigung des Benzoylchlorids entstanden war und unter dem Einfluß von Säuren oder kochendem Wasser zerfiel, wobei die primäre Aminogruppe zurückgebildet wurde.

3. Toluolsulfonsäureester der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

16,6 g A-Säure wurden mit 21 g Toluolsulfochlorid und 20 g Soda in 500 ccm Wasser so lange auf 80° erwärmt, bis eine angesäuerte und mit Nitrit versetzte Probe nicht mehr kuppelte. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure schied sich ein in verzweigten Nadeln krystallisierender Körper ab, der beim Absaugen zu einer zähen Masse zusammenklebte. Nach mehrfachen Fehlversuchen gelang es, die freie Säure durch Auskochen mit wenig Wasser von den verschmierenden und gefärbten Substanzen zu reinigen Der Rückstand krystallisierte aus heißem Wasser in dünnen weißen Nadeln. Ausbeute nahezu quantitativ.

Da der Körper scheinbar nicht mehr kuppelte, so wurde das zweifach acylierte Produkt vermutet. Die Analyse lieferte jedoch nur 2 Atome Schwefel.

0,1501 g gaben 0,1733 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}NS_2O_6$:		Gefunden:
S	16,3	15,9 %.

Der scheinbare Widerspruch klärte sich auf, als es sich zeigte, daß die mit Nitrit entstehende gelbe Verbindung, solange sie noch in Lösung war, mit R-Salz kuppelte, nach einmal erfolgtem Ausscheiden jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit dieselbe Reaktion nicht mehr gab.

4. Harnstoff der A-Säure (5,5′-Dioxy-2,2′-dinaphtylharnstoff-1,1′-disulfonsäure).

Es wurden zuerst die Verhältnisse bei der Harnstoffbildung der J-Säure studiert. Zu diesem Zwecke wurden 10 g J-Säure = 251 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung mit 30 g Soda in 200 ccm Wasser der Einwirkung eines langsamen Stromes von Phosgen unter Rühren ausgesetzt.

Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe mit Nitrit auf das Vorhandensein einer freien Aminogruppe geprüft. Es war von Interesse festzustellen, wieweit Phosgen zur Veresterung der Hydroxylgruppe dient; ferner bedurfte die Frage der Aufklärung, ob die Amino- und Hydroxylgruppen gleichzeitig, oder ob die letztere erst nach mehr oder weniger vollendeter Harnstoffbildung acyliert wurde.

Ergab die unmittelbare Kupplung einer verdünnten Probe mit diazotiertem p-Toluidin einen Unterschied gegenüber einer Titration nach dem Alkalischkochen, so war dies der Bildung eines Kohlensäureesters zuzuschreiben, der natürlich nicht kuppelte.

Aus der braunen alkalischen Lösung der J-Säure schied sich im Verlauf der Reaktion ein flimmernder Niederschlag aus, der sich ständig mehrte. Nach 4 Stunden wurde deshalb unterbrochen, abgesaugt und der Rückstand untersucht. Da 10 ccm der Mutterlauge nur noch 8,8 ccm $^1/_{10}$-n. Diazolösung direkt und nach dem Alkalischsauerkochen verbrauchten gegenüber 12,5 ccm zu Beginn, so befanden sich 30% J-Säure im Niederschlag. Außerdem enthielt er reichlich Natriumbicarbonat. In der Mutterlauge waren noch 43% diazotierbarer Substanz.

Nach 6-stündigem Einleiten von Phosgen in die zur Herstellung der Sodaalkalität mit NaOH versetzte und auf 350 ccm verdünnte Flüssigkeit verhielten sich die Mengen verbrauchter Diazolösung vor und nach dem Zerstören des Kohlensäureesters zueinander wie 1,7 : 4,6 oder wie 37 : 100, während nur noch Spuren diazotierbarer Säure vorhanden waren und blieben. Nach weiteren $1^1/_2$ Stunden sank die erste Ziffer auf 0,5 entsprechend etwa 11 : 100. Das Einleiten wurde unterbrochen. Beim Stehen der stark alkalischen Lösung war sie nach $1^1/_2$ Stunden wieder auf 1,6, eine Stunde später auf 3,3 gestiegen.

Nach dem Abstumpfen der Alkalität wurde die Mutterlauge mit Kochsalz gesättigt, und der nach längerem Stehen abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die Lösung enthielt 16% des Harnstoffes.

Bei der Harnstoffbildung aus A-Säure blieb bis zum Schluß eine geringe Menge diazotierbar.

10 g A-Säure (= 394 ccm $^1/_{10}$-n. Lösung) wurden, mit 30 g Soda in 500 ccm Wasser gelöst, wie oben behandelt. Der Verbrauch an Diazolösung war (für je 10 ccm)

zu Beginn	. . . .	7,88 ccm
nach 2 Stunden	. . . .	7,75 „
„ 5 „	. . . .	7,55 „
„ 9 „	. . . .	0,71 „
„ 10 „	. . . .	Spur.

Daraus ergibt sich für die Darstellung des entsprechenden Harnstoffs aus A-Säure — ähnlich wie bei J-Säure — die Notwendigkeit, durch fortgesetzte Titrationen, und zwar sowohl mit Nitrit als auch mit Diazoniumlösung, möglichst genau den Punkt zu ermitteln, wann die Acylierung der Aminogruppe nahezu beendigt ist und der Verschluß der OH-Gruppe eben beginnt.

Um die lästige Ausscheidung von Bicarbonat zu vermeiden, war in größerer Verdünnung gearbeitet worden. Nach Beendigung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und festes Kochsalz bis zur Sättigung zugefügt. Es schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen in 100 ccm verdünntem Natriumacetat warm gelöst, von ausgeschiedenem Schmutz filtriert und in gesättigte, angesäuerte Kochsalzlösung gegeben wurde. Der Harnstoff schied sich in gelatinöser Form aus, wurde scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet (8 g). Zur Befreiung von NaCl wurde er in 150 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, vom Unlöslichen filtriert und die Lösung eingedampft. Es resultierten 5,2 g eines rötlichen Pulvers, das in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich war, in alkalischer Lösung zu einem gelbstichig roten Baumwollfarbstoff kuppelte und beim Kochen mit wäßrigen Alkalien in die A-Säure überging. Mehrstündiges Trocknen bei 105° lieferte unter Abspaltung der SO_3H-Gruppen einen in Soda und Säure unlöslichen, in Äther und Natronlauge löslichen Körper, den Harnstoff des 2,5-Aminonaphtols, der nicht diazotierbar war und alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin zu einem blaustichig braunroten, schwer löslichen Farbstoff kuppelte.

Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen.

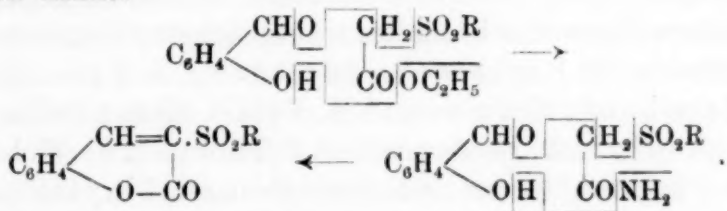
Von

J. Tröger und **Fr. Bolte.**

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

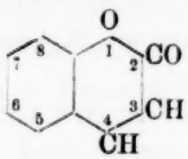
Veranlassung zu der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthese von Cumarin- und Umbelliferonderivaten gab eine von J. Tröger und E. Lux[1]) gemachte Beobachtung, daß Arylsulfonessigester bzw. Arylsulfonacetamide bei der Kondensation mit o-Oxybenzaldehyd die gleichen Reaktionsprodukte geliefert hatten. Diese an mehreren Beispielen erkannte Tatsache ist sofort verständlich, wenn man sich bei diesen Reaktionen aus dem Ester den Rest OC_2H_5, aus dem Amid den Rest NH_2 mit je einem H-Atom des Salicylaldehyds ausgetreten denkt:



Die Erwartung, daß die freien Arylsulfonessigsäuren, analog der bekannten Perkinschen Synthese, die gleichen Reaktionsprodukte wie obige Ester und Amide geben würden, hat das Experiment bestätigt. Bei richtig gewählten Versuchsbedingungen entstehen arylsulfonierte Benzo-α-pyrone, d. h. die gleichen Produkte, die von den oben genannten Verfassern als Anhydride der β-Oxy-α-arylsulfonzimtsäure bezeichnet, aber nicht näher untersucht worden sind. Absolut reine Arylsulfon-

[1]) Arch. Pharm. 247, 618 (1909).

essigsäure eignet sich allerdings nicht zu genannter Synthese, wohl aber ein Gemisch derselben mit ihrem Natriumsalze. Die Schließung des Pyronringes vollzieht sich dann bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Agens bereits nach relativ kurzem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur. Untersucht in ihrem Verhalten gegen Oxyaldehyde sind Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure. Mit dem Salicylaldehyd entstanden Cumarin-, mit dem Resorcylaldehyd, $C_6H_3(COH)(OH)_2$-(1,2,4), Umbelliferonderivate, die das Arylsulfonradikal in Stellung 3 (vgl. nachstehendes Schema für die Nomenklatur) enthalten. Man gelangt also bei dem Salicyl-

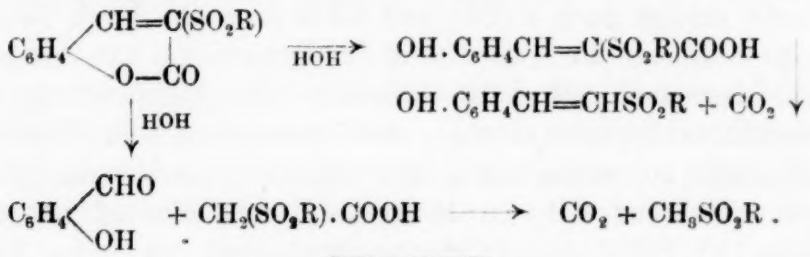


aldehyd zu 3-Arylsulfoncumarinen, bei dem Resorcylaldehyd zu 3-Arylsulfon-7-oxycumarinen. Der Pyronring im Cumarin ist nun durch Alkali leicht wieder aufspaltbar. Eine solche Aufspaltung kann zu einem Salze der Cumarinsäure (cis-Form) oder der Cumarsäure (trans-Form) führen. Letztere ist in freier Form existenzfähig, während die aus den cumarinsauren Salzen freigemachte Säure sofort in ihr Anhydrid, das Cumarin, übergeht. Zahlreiche Arbeiten behandeln diesen auch auf andere Cumarinabkömmlinge ausgedehnten Gegenstand, so G. Ebert[1]), A. Reychler[2]), Borsche[3]), K. Fries und W. Klostermann[4]), K. Fries und W. Volk[5]), Einar Biilmann[6]), A. Clayton[7]), L. A. Jordan und J. F. Thorpe[8]), Fr. W. Linch[9]) und L. Claissen[10]) usw. Aus der Arbeit von Clayton (a. a. O.) geht hervor, daß Nitrocumarine mit NO_2 in 8 und ohne Substituenten im Pyronring Neigung zur Bildung freier Cumarin-

[1]) Ber. **18**, 28 (R.) (1885) und Ann. Chem. **226**, 347 (1885).
[2]) Bull. soc. chim. [4] **3**, 551 (1908).
[3]) Ber. **37**, 346 (1904).
[4]) Ber. **39**, 871 (1906) und Ann. Chem. **362**, 49 (1908).
[5]) Ann. Chem. **379**, 90 (1911).
[6]) Ann. Chem. **388**, 259 (1912).
[7]) Chem. Soc. Journ. **97**, 1388 (1908).
[8]) Chem. Soc. Journ. **107**, 387 (1915).
[9]) Chem. Soc. Journ. **101**, 1758 (1912). [10]) Ber. **54**, 203 (1921).

säure zeigen. Steht NO_2 in 3 und ist in 4 kein Substituent, so gibt die Spaltung mit NaOH den entsprechenden Aldehyd, ist aber bei NO_2 in 3 die Stellung 4 durch ein Alkyl ersetzt, so entsteht ein Nitrostyrolderivat. Auch Jordan und Thorpe (a. a. O.) haben beständige Cumarinsäuren dargestellt, deren Beständigkeit mit der Zahl der Substituenten im Benzolkern abnahm, aber groß war, wenn in 8 ein COOH steht. Auch stellten genannte Autoren fest, daß bei den von ihnen untersuchten Verbindungen stereoisomere Cumarsäuren nicht zu erhalten waren, und ein in 3 eingetretenes Acetyl gegen Alkali sehr beständig sich erwies. Nach W. Linch (a. a. O.) wird beim 3-Aminocumarin bei Einwirkung von konzentriertem Ammoniak oder Natriumäthylat der Pyronring unter Bildung von Salicylsäure und Glykolsäure aufgespalten. Beim 4-Methylcumarin erfolgt nach Fries und Volk (a. a. O.) durch 33prozentige Kalilauge die Aufspaltung des Pyronringes zur Cumarinsäure langsamer als beim Cumarin, die Umwandlung zur Cumarsäure hingegen rascher, und Einwirkung von Alkoholat führt nicht zu einem Cumarsäurederivat, sondern zu einem Keton. Während CH_3 im Benzolkern ohne Einfluß ist, verhindern OH, CH_3O und $N(CH_3)_2$ im Benzolkern die Umwandlung der Cumarine in Cumarsäure vollständig. Ferner ist die von den zuletzt angeführten Forschern beobachtete Tatsache, daß 4-Äthylsäure-7-methylcumarin sowie der Äthylester dieser Verbindung kein Cumarinsäurederivat gibt, während der m-Kresylester ein solches liefert, sehr merkwürdig. Beim 3-Benzoylcumarin wird beim Kochen mit konzentriertem Alkali in der Hauptsache Salicylaldehyd neben wenig Cumarin als Spaltungsprodukt erhalten. Nach E. Biilmann (a. a. O.), der sich neuerdings sehr eingehend mit dem Studium der Einwirkung von C_2H_5ONa auf Cumarin befaßt hat, wird die Umwandlung des Cumarins in die fumaroide Cumarsäure so erklärt, daß zunächst an den malenoiden Cumarinsäureester Alkohol sich anlagert, und der hierdurch entstandene β-Alkoxymellilotsäureester unter Wiederabgabe von Alkohol in den fumaroiden Cumarsäureester übergeht. Die vorgenannten, nur flüchtig angedeuteten Spaltungsversuche an Cumarinderivaten lassen erkennen, daß Art und Ort des Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Spaltung ausüben und daß, besonders wenn

man die Versuche von Clayton in Betracht zieht, wenig Wahrscheinlichkeit von vornherein vorhanden war, den Pyronring so aufzuspalten, daß kein weiterer Zerfall des intermediär entstehenden cumarinsauren Salzes erfolgen würde. Die im experimentellen Teile niedergelegten Versuchsergebnisse lehrten im wesentlichen zweierlei: 1. RSO_2 in Essigsäure eingetreten, begünstigt die Perkinsche Synthese in auffallender Weise. 2. Bei der Aufspaltung von Benzo-α-pyronen, die in 3 die Gruppe RSO_2 enthalten, gelingt weder die Isolierung einer arylsulfonierten Cumarinsäure, noch einer Cumarsäure. Die Bildung eines cumarinsauren Salzes ist als Zwischenprodukt anzunehmen, doch zerfällt es sehr leicht in Alkalicarbonat und ein ungesättigtes Phenol. Aus letzterem kann dann weiterhin der Ausgangsaldehyd neben einem Sulfon erhalten werden.



Experimenteller Teil.

3-Benzolsulfoncumarin, $C_{15}H_{10}O_4S$. Zu diesem bereits auf zwei anderen Wegen (a. a. O.) erhaltenen Produkte gelangt man, wenn man 1 g Benzolsulfonessigsäure ($^1/_3$ davon als Na-Salz angewandt) mit 0,61 g Salicylaldehyd und 1,7 ccm Essigsäureanhydrid etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach kurzem Erwärmen lösen sich die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches auf, und aus der dunkelrot gefärbten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit weiße Krystalle aus, die trotz des Erwärmens nicht wieder in Lösung gehen und das Reaktionsprodukt darstellen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man die Verbindung in farblosen Stäbchen vom Schmp. 217—217,5° (Tröger und Lux geben den Schmp. 219° an). In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, durch 5 prozentige wäßrige Natronlauge wird die Verbindung unter Aufspaltung des Pyronringes gelöst.

I. 0,1565 g gaben 0,3604 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.
II. 0,1555 g „ 0,3580 g CO_2 „ 0,0499 g H_2O.
III. 0,1101 g „ 0,0912 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	62,94	62,81	62,79	—	%
H	3,49	3,68	3,59	—	„
S	11,19	—	—	11,35	„ .

Wird die Verbindung mit 5 prozent. wäßriger Natronlauge unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, so geht sie bis auf einen kleinen Rest, den man durch Filtrieren trennt, mit goldgelber Farbe in Lösung. Letztere muß das Natriumsalz der Säure $OH.C_6H_4CH{=}C(SO_2C_6H_5)COOH$ enthalten, da man beim Ansäuern mit Mineralsäure das Ausgangsmaterial zurückerhält, das durch seinen Schmelzpunkt und die Analyse (gef. 62,73 % C und 3,82 % H) als solches erkannt wurde. Zum Unterschied von der Stammsubstanz, dem Cumarin, vermag CO_2 aus der Alkalilösung das Ausgangsmaterial nicht abzuscheiden.

3-p-Toluolsulfoncumarin, $C_{16}H_{12}O_4S$, analog der Benzolverbindung mittels p-Toluolsulfonessigsäure erhalten. Bereits nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade trat Trübung der in der Wärme erhaltenen Lösung ein. Der Trübung folgte bald die Abscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes, das man aus Eisessig reinigt. Es bildet weiße, tafelförmige Krystalle, die einen schwach rotvioletten Schimmer besitzen, bei 221° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und beim Erwärmen mit verdünnter NaOH mit gelber Farbe sich lösen.

I. 0,1167 g gaben 0,2737 g CO_2 und 0,045 g H_2O.
II. 0,1049 g „ 0,2454 g CO_2 „ 0,0393 g H_2O.
III. 0,1275 g „ 0,0968 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	64,00	63,96	63,80	—	%
H	4,00	4,31	4,19	—	„
S	10,66	—	—	10,41	„ .

Beim Erwärmen mit 5 prozent. wäßriger NaOH auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln geht diese Verbindung mit gelber Farbe in Lösung. Ansäuern mit Mineralsäure

liefert das Toluolsulfoncumarin zurück, wie durch den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse (gef. C = 64,24%, H = 4,12%) festgestellt werden konnte. Die gelben alkalischen Lösungen der beiden vorgenannten Arylsulfoncumarine, sowie auch diejenige des nachstehend beschriebenen p-Chlorbenzolsulfoncumarins zeigen im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Umbelliferonderivaten keinerlei Fluorescenzerscheinung. Auch die farblosen Lösungen des Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfoncumarins in konzentrierter Schwefelsäure sind ohne jedwede Fluorescenz und geben beim Verdünnen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

3-p-Chlorbenzolsulfoncumarin, $C_9H_5O_2(SO_2.C_6H_4Cl)$, wird aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure analog den oben beschriebenen Cumarinderivaten erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet genannte Verbindung hellgelbe, durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 242° (Tröger und Lux geben den etwas höheren Schmp. 243° an). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der oben genannten Benzol- und Toluolverbindung.

I. 0,1138 g gaben 0,2355 g CO_2 und 0,0319 g H_2O.
II. 0,1120 g „ 0,2307 g CO_2 „ 0,0308 g H_2O.
III. 0,1511 g „ 0,0676 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II	III.	
C	56,16	56,44	56,18	—	%
H	2,81	3,13	3,08	—	„
Cl	11,08	—	—	11,05	„ .

Dieses Chlorbenzolsulfoncumarin geht mit 5 prozent. NaOH schwieriger und auch nicht ganz restlos mit gelber Farbe in Lösung. Ansäuern der filtrierten Lösung mit Mineralsäure liefert das Ausgangsmaterial zurück, wie am Schmelzpunkt und der Elementaranalyse (gef. C = 56,47%, H = 3,11%) erkannt wurde.

Einwirkung von wäßrigem Ätzalkali verschiedener Konzentration, sowie von Natriumäthylat auf die Arylsulfoncumarine. Das Resultat zahlreicher Versuchsreihen war wenig befriedigend. Man erhält beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweder das Ausgangsmaterial zurück oder gelangt zu einem Spaltungsprodukte eines intermediär ent-

stehenden Cumarinsäurederivats. Die Isolierung einer freien Cumarsäure oder Cumarinsäure konnte nicht erreicht werden, selbst die Isolierung eines cumarinsauren Salzes stieß auf Schwierigkeiten. Ein Versuch, im 3-Benzolsulfoncumarin mittels absolut alkoholischen Natriumäthylats den Pyronring aufzuspalten, gab beim Ansäuern der Lösung nur das Ausgangsmaterial zurück. Analog verlief ein Versuch mit dem 3-p-Toluolsulfoncumarin, bei dem die Einwirkung des Natriumäthylats sogar 85 Stunden dauerte. Nachdem diese nach E. Biilmann (a. a. O.) ausgeführten Versuche die Isolierung eines Cumarsäurederivats nicht ergeben hatten, wurden weitere Versuche nach der Vorschrift von K. Fries und Klostermann (a. a. O.) mit Natriumäthylat in der Wärme ausgeführt. Beim 3-Benzolsulfoncumarin wurde unter den Spaltungsprodukten neben Natriumcarbonat ein schwierig zu reinigendes Phenol (Blättchen, Schmp. 164—166°) isoliert. Die Analysen dieses nicht absolut reinen Phenols, dessen Beschreibung später noch erfolgen wird, ergaben C = 64,02 bzw. 64,04%, H = 5,4 bzw. 5,2%, S = 11,84%. Eine aus einem Cumarinsäurederivat $OHC_6H_4CH{=}C(SO_2C_6H_5)COOH$ nach Abspaltung von CO_2 entstandene Verbindung $OHC_6H_4CH{=}CH.SO_2C_6H_5$ verlangt C = 64,62%, H = 4,61%, S = 12,31%. Der bei diesem Versuche auftretende Geruch von Salicylaldehyd zeigt an, daß die Aufspaltung des Pyronringes auch noch in einer anderen Richtung vor sich gegangen ist. Auch nicht in Reaktion getretenes oder aus nicht weiter gespaltenem cumarinsauren Salze zurückgebildetes Cumarinderivat ließ sich bei diesem Versuche nachweisen. Ein Versuch, das benzolsulfoncumarinsaure Natrium selbst zu fassen, hat zwar ein Natriumsalz ergeben, doch war dies nach dem Ergebnis einer Natriumbestimmung kein reines Salz. Analog dem 3-Benzolsulfoncumarin verliefen Versuche, die mit dem 3-p-Toluolsulfoncumarin ausgeführt wurden. Auch hier entstand neben Soda ein unreines, ungesättigtes Phenolderivat. Schließlich sind nochmalige Versuchsreihen mit den beiden genannten Cumarinen mit der berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylats gemacht worden, nachdem neuerdings durch L. Claisen[1]) darauf hingewiesen wurde, daß

[1]) Ber. 54, 203 (1921).

man nach den Angaben von K. Fries und Klostermann (a. a. O.) aus Cumarin mit absolut alkoholischem Natriumäthylat den Cumarsäureester in einer Ausbeute von 93% erhalten soll Aber auch bei dieser Versuchsabänderung waren Ausgangsmaterial und Phenol die einzigen Produkte, die sich nach mühsamer Aufarbeitung der alkalischen Lösung erhalten ließen. Nachdem man somit die Versuche, Cumarin- oder Cumarsäurederivate durch Aufspaltung des Pyronringes zu erhalten, als gescheitert ansehen kann, bezweckten weitere Untersuchungen, die bei den oben kurz skizzierten Spaltungsversuchen beobachteten Phenole in größerer Ausbeute und reinerer Form zu gewinnen. Diese Versuche sind beim Benzol-, Toluol- und Chlorbenzolsulfoncumarin mit absolut alkoholischem Natriumäthylat im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur bewerkstelligt worden. Die Erhitzungsdauer betrug 4—5 Stunden. Der Rohrinhalt ist nach dem Erhitzen von braungelber Farbe, der Bodenkörper des Inhalts besteht aus mehr oder weniger Natriumcarbonat. Kocht man jetzt die von der Soda getrennte alkoholische Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit auf das ursprüngliche Volumen ergänzend, so scheidet sich infolge hydrolytischer Spaltung ein großer Teil des gebildeten Phenols aus dem alkalisch reagierenden Wasser ab, weitere Mengen ergeben sich beim Stehen oder Ansäuern solcher Lösungen. Auch durch Eingießen des oben genannten alkoholischen Filtrats in Wasser und längeres Stehenlassen ist das Phenol erhältlich. Gereinigt werden die nach diesem Verfahren gewonnenen Phenole durch Lösen in 5 prozent. Natronlauge, Ausfällen der vorher mit Wasser etwas verdünnten und filtrierten Lösung mit Mineralsäure und Umkrystallisieren der Fällung aus viel heißem Wasser.

o-Oxystyrylphenylsulfon, $C_{14}H_{12}SO_3 = OH.C_6H_4.CH$ $CH.SO_2C_6H_5$, nach der mitgeteilten Vorschrift aus dem 3-Benzolsulfoncumarin gewonnen, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 166°. Es ist löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in verdünntem Alkali. Aus der gelben alkalischen Lösung wird es beim Ansäuern zurückerhalten.

I. 0,0954 g gaben 0,2260 g CO_2 und 0,0430 g H_2O.
II. 0,0957 g „ 0,2257 g CO_2 „ 0,0423 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	64,62	64,61	64,32 %
H	4,62	5,04	4,95 „ .

Da die Reingewinnung des genannten Phenols anfangs auf Schwierigkeiten stieß, wurde es über die Acetylverbindung zu reinigen versucht.

o-Acetoxystyrylphenylsulfon, $CH_3CO.O.C_6H_4.CH:CH.SO_2C_6H_5$. Wird das mehr oder weniger reine Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Luftbade erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, und das nach längerem Stehen abgeschiedene krystallinische Acetat aus Eisessig, der mit etwas Wasser verdünnt ist, umkrystallisiert, so gewinnt man die Acetylverbindung in Form derber, bei 123° schmelzender Stäbchen.

0,0833 g gaben 0,1937 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,58	63,42 %
H	4,64	4,77 „ .

Durch kurzes Erwärmen mit 15 prozent. wäßriger Natronlauge im siedenden Wasserbade wird die Acetylgruppe wieder abgespalten. Die schwach gelbgrün fluorescierende Lösung liefert beim Ansäuern das reine Phenol vom Schmp. 166° (gefunden S = 12,16 %, ber. 12,31 %).

o-Benzoyloxystyrylphenylsulfon, $C_6H_5CO.O.C_6H_4.CH:CH.SO_2C_6H_5$, entsteht aus dem Phenol, wenn man dessen Lösung in NaOH (5 prozentig) mit Benzoylchlorid schüttelt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert diese Benzoylverbindung in durchsichtigen, derben Stäbchen vom Schmp. 135°.

0,1063 g gaben 0,2696 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,23	69,17 %
H	4,39	4,79 „ .

o-Oxystyryl-p-tolylsulfon, $OH.C_6H_4.CH:CH.SO_2.C_6H_4.CH_3$, wird analog dem Phenylderivat aus dem 3-p-Toluolsulfoncumarin erhalten. Es bildet, aus Wasser krystallisiert, farb-

lose, bei 154° schmelzende Blättchen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der Phenylverbindung.

I. 0,1210 g gaben 0,2918 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
II. 0,0624 g „ 0,0533 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	65,69	65,77	— %
H	5,11	5,12	— „
S	11,67	—	11,71 „ .

o-Acetoxystyryl-p-tolylsulfon, $C_{17}H_{16}SO_4$, analog dem Benzolderivat gewonnen und gereinigt, bildet es breite, durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 109°.

0,1013 g gaben 0,0742 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,13	10,04 %.

o-Benzoyloxystyryl-p-tolylsulfon, $C_{22}H_{18}SO_4$, aus dem Phenol beim Schütteln mit Benzoylchlorid und NaOH gewonnen; aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 98°.

0,1020 g gaben 0,0645 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,47	8,67 %.

o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon, $OH.C_6H_4.CH{:}CH\,SO_2C_6H_4Cl$, aus p-Chlorbenzolsulfoncumarin. Aus Wasser krystallisiert, bildet es durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 168 bis 169°.

I. 0,1008 g gaben 0,2115 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.
II. 0,1011 g „ 0,0480 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,04	57,22	— %
H	3,73	3,91	— „
Cl	12,05	—	11,74 „ .

o-Acetoxystyryl-p-chlorphenylsulfon, $C_{16}H_{13}SO_4Cl$, farblose Nadeln, aus mit Wasser verdünntem Eisessig, Schmp. 126°.

0,0905 g gaben 0,1900 g CO_2 und 0,0328 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,06	57,26 %
H	3,86	4,05 „ .

o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon, $C_{21}H_{15}SO_4Cl$, farblose, bei 96° schmelzende Blättchen, aus verdünntem Alkohol.

0,1220 g gaben 0,0431 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,91	8,74 %.

Da die drei oben genannten Arylsulfoncumarine beim Erwärmen mit 5 prozent. wäßriger NaOH unter Aufspaltung des Pyronringes in Lösung gehen und beim Ansäuern das Ausgangsmaterial zurückliefern, muß als Zwischenprodukt ein cumarinsaures Salz entstehen. Da hierbei ebenso wie bei der Biilmannschen Versuchsanordnung ein Cumarsäurederivat nicht zu fassen war, so ist die Bildung eines solchen durch Einwirkung von konzentriertem wäßrigen Alkali versucht worden. Als zu diesem Zwecke das 3-Benzolsulfoncumarin mit 10 prozent. wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt wurde, führte Ansäuern der alkalischen Lösung neben Phenol zum Ausgangsmaterial zurück. Die Bildung eines Cumarsäurederivates war also nicht eingetreten. Daß ein cumarinsaures Salz in der alkalischen Lösung vorliegen muß, aus dem beim Ansäuern das ursprüngliche Cumarin bzw. durch Abspaltung von CO_2 das Phenol entsteht, ließ sich experimentell beweisen. Es wurde die mittels 10 prozent. KOH erhaltene Lösung des 3-Benzolsulfoncumarins unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 abgedampft, und der Abdampfrückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei Kaliumcarbonat ungelöst zurückbleibt. In die alkoholische Lösung leitet man dann abermals CO_2 ein, dampft ab, zieht von neuem mit Alkohol aus und wiederholt diese Operation, bis kein Kaliumcarbonat mehr ungelöst zurückbleibt. Dampft man schließlich die alkalische Lösung ein, erhitzt den Trockenrückstand bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt dann in einem Teile des Salzes die Menge des Kaliums durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet man, daß der Kaliumgehalt für ein neutrales cumarinsaures Salz spricht, dessen weitere Umwandlung in das entsprechende cumarsaure Salz nicht erreicht worden ist.

0,2442 g des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes gaben 0,0614 g K_2SO_4, entsprechend 11,28 % K, ein neutrales Salz von der

Formel $OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_5)COOK$ verlangt 11,41 % K, ein basisches Salz $(OK)C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_5)COOK$ verlangt 20,53 % K.

Als 3-Benzolsulfoncumarin mit 15 prozent. KOH viele Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, war Salicylaldehyd in reichlicher Menge neben einem schwer zu reinigenden zweiten Produkt entstanden. Es muß sich hier um Methylphenylsulfon handeln, dessen Bildung so zu erklären ist, daß das Cumarin durch die stärkere Lauge in Salicylaldehyd und Benzolsulfonessigsäure und letztere in CO_2 und $CH_3SO_2C_6H_5$ gespalten wird: Versuche, bei denen schließlich das 3-Benzol- bzw. 3-p-Toluolsulfoncumarin mit 40 prozent. KOH im Luftbade auf 295—300° erhitzt wurden, lieferten neben Salicylsäure das Methylphenylsulfon bzw. das Methyl-p-tolylsulfon $CH_3SO_2C_6H_4CH_3$. Das erstere wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in Form farbloser, bei 89° schmelzender Krystalle erhalten, für die bei der Analyse 20,23 % S ermittelt wurde, während die Formel $C_6H_5SO_2CH_3$ für S = 20,52 % verlangt. Bei dem 3-p-Toluolsulfoncumarin entstand neben der Salicylsäure ein Sulfon von nahezu dem gleichen Schmelzpunkte, wie ihn das vorerwähnte Sulfon zeigt, so daß anfangs vermutet wurde, beide Cumarine hätten dieselben Spaltungsprodukte ergeben. Diese Annahme wurde aber durch die Analyse nicht bestätigt. Das bei 88° schmelzende, aus Wasser in durchsichtigen glänzenden Blättchen krystallisierende S-haltige Produkt, das bei dem Spaltungsversuche mit dem Toluolsulfoncumarin erhalten wurde, gab bei der Analyse: C = 56,15 %, H = 5,74 %, S = 18,97 %, die Formel $C_7H_7SO_2CH_3$ fordert C = 56,47 %, H = 5,88 %, S = 18,82 %. Daß man als zweites Spaltungsprodukt Salicylsäure und nicht Salicylaldehyd erhält, ist dadurch zu erklären, daß der Aldehyd durch das Alkali eine weitere Oxydation, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von Salicylalkohol erfahren hat. Diese Versuche lehren, daß ein in Stellung 3 des Cumarins eingetretener Arylsulfonrest, also ein stark negativer Rest, bei Aufspaltung des Pyronringes weder eine stabile Cumarinsäure, noch eine Umwandlung in eine Cumarsäure zuläßt, sondern daß als Zwischenprodukt cumarinsaures Salz entsteht; dies kann dann weiter zerfallen, oder die Aufspaltung des Pyronringes führt zu den Ausgangs-

materialien, Aldehyd und Arylsulfonessigsäure, zurück, von denen die letztere unter Abspaltung von CO_2 schließlich ein Sulfon liefert.

Wenn auch die alkalischen Lösungen der oben genannten 3-Arylsulfoncumarine intensiv gelb gefärbt sind, so sind doch an diesen Lösungen keinerlei Fluorescenzerscheinungen wahrzunehmen. Solche treten erst auf, wenn der Benzolkern des Cumarinderivates ein OH enthält, wie bei den folgenden Umbelliferonderivaten gezeigt werden wird, deren intensiv gelbe Lösungen in verdünntem Alkali eine prächtig blaue Fluorescenz zeigen.

3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 3-Benzolsulfonumbelliferons, $C_{17}H_{12}O_6S$. Bei der erstmaligen Darstellung dieser Verbindung war ein merkwürdiger Zerfall mit im Spiele. Als nämlich eine Benzolsulfonessigsäure, die aus alten Laboratoriumsbeständen stammte, mit Resorcylaldehyd (COH:OH:OH, 1:2:4) und wenig Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt wurde, begann, nachdem zunächst beim Erwärmen die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches in Lösung gegangen waren, nach längerem Erwärmen die Ausscheidung eines krystallinischen Reaktionsproduktes. Solange jener Vorrat an Benzolsulfonessigsäure anhielt, konnte dieses krystallinische Produkt immer wieder mit den gleichen Eigenschaften gewonnen werden. Als aber neue Benzolsulfonessigsäure zur Anwendung kam, entstanden statt des weißen krystallinischen Reaktionsproduktes nur braungelbe, viscose Massen, aus denen ein krystallinisches Produkt sich in keinerlei Weise isolieren ließ. Nach vielerlei vergeblichen Versuchsmodifikationen ergab sich schließlich, daß, wenn man analog der Perkinschen Synthese die Säure durch ihr Natriumsalz ersetzte, man das gewünschte krystallinische Reaktionsprodukt erhielt. Es ist, wie weitere Untersuchungen gelehrt haben, nicht nötig, die Säure ganz durch ihr Natriumsalz zu ersetzen, es genügt, einen Teil der Säure in das Salz umzuwandeln. Am zweckmäßigsten ist ein Gemisch von $^2/_3$ freier Säure und $^1/_3$ Salz, doch reichen auch noch geringere Mengen des letzteren aus. Diese hierbei gemachten Erfahrungen sind dann auch bei den weiter oben beschriebenen Cumarinsynthesen praktisch verwertet worden. Wahrscheinlich hat

das zu den ersten Versuchen benutzte Präparat von Benzolsulfonessigsäure eine geringe Menge Natriumsalz enthalten, eine Vermutung, die leider experimentell nicht mehr bestätigt werden konnte, da von diesem Präparate nichts mehr vorhanden war, als uns die lange fehlgeschlagene Synthese wieder gelang.

Erhitzt man nun molekulare Mengen von Resorcylaldehyd mit Benzolsulfonessigsäure ($^1/_3$ davon als Na-Salz) und wenig Essigsäureanhydrid (auf 2 g vorgenannter Säure etwa 3—4 ccm) einige Stunden auf dem Wasserbade, so gehen zunächst die festen Versuchskomponenten in Lösung, und nach vorübergehender Trübung beginnt schließlich sich das Reaktionsprodukt in Krystallen abzuscheiden. Wird statt des Gemenges von Säure und Natriumsalz nur das letztere benutzt, so vermindert sich die Ausbeute ganz bedeutend. Wird die Menge des Natriumsalzes sehr gering gewählt, so ist die Zeit des Erhitzens zu erhöhen. Nach dem Absaugen reinigt man das Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Man gewinnt es so in wasserklaren Nadeln vom Schmp. 237°. In heißem Alkohol und Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser unlöslich. Zuweilen zeigen die Eisessiglösungen in mehr oder minder starkem Maße eine prachtvolle blaue Fluorescenz im auffallenden Lichte. Diese Fluorescenz verschwindet beim wiederholten Umkrystallisieren und tritt auch nicht bei dem gereinigten Produkte bei einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf. Daß es sich nicht um das Oxycumarinderivat, sondern um dessen Acetylverbindung bei dem bei 237° schmelzenden Körper handelt, lehrt am besten die S-Bestimmung und eine Acetylbestimmung.

I.	0,1107 g	gaben	0,2403 g	CO_2	und	0,0389 g	H_2O.
II.	0,1118 g	„	0,2448 g	CO_2	„	0,0385 g	H_2O.
III.	0,1369 g	„	0,2983 g	CO_2	„	0,0486 g	H_2O.
IV.	0,1384 g	„	0,3030 g	CO_2	„	0,0430 g	H_2O.
V.	0,1114 g	„	0,2420 g	CO_2	„	0,0373 g	H_2O.
VI.	0,1030 g	„	0,2248 g	CO_2	„	0,0340 g	H_2O.
VII.	0,1065 g	„	0,2330 g	CO_2	„	0,0361 g	H_2O.
VIII.	0,1149 g	„	0,2501 g	CO_2	„	0,0407 g	H_2O.
IX.	0,1248 g	„	0,0884 g	$BaSO_4$.			
X.	0,1051 g	„	0,0716 g	$BaSO_4$.			
XI.	0,1079 g	„	0,0723 g	$BaSO_4$.			

Gefunden:										
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
59,20	59,72	59,42	59,70	59,25	59,52	59,67	59,36	—	—	—
3,93	3,85	3,97	3,47	3,75	3,69	3,79	3,96	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	9,71	9,34	9,19

Berechnet auf die Acetylverbindung C = 59,30, H = 3,49, S = 9,30%.
Berechnet auf das freie Phenol C = 59,60, H = 3,30, S = 10,60 „.

Zur Acetylbestimmung wurde eine abgewogene Menge der Substanz im Kölbchen mit Bunsenschen Ventil durch Erwärmen mit Barytwasser bei Wasserbadwärme gelöst. Hierbei entsteht durch Spaltung $BaCO_3$ als fein verteilter Niederschlag. Von diesem trennt man die überstehende Flüssigkeit und wiederholt die Digestion des aus $BaCO_3$ und noch nicht angegriffener Substanz bestehenden Bodenkörpers mit neuem Barytwasser, bis dies nicht mehr gefärbt wird. Aus den vereinigten Barytlösungen wird die Essigsäure dann nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mittels Wasserdampf abgeblasen und titrimetrisch ermittelt.

0,3210 g gaben 0,0539 g CH_3COOH = 16,79% (berechnet 17,44%).

Eine Entacetylierung erfolgt auch, wenn man auf die Acetylverbindung nach Biilmann (a. a. O.) Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur oder verdünnte Natronlauge kurze Zeit bei Wasserbadwärme einwirken läßt. Im letzteren Falle geht jedoch die Spaltung leicht weiter. Glatt erfolgt die Entacetylierung beim Erwärmen mit 50 prozent. H_2SO_4.

3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon, $C_{15}H_{10}SO_5$. Wird die Acetylverbindung mit 50 prozent. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt eine stark blauviolette Fluorescenz auf. Dieselbe beobachtet man auch besonders schön beim Abdestillieren der Essigsäure im oberen Teile des Kühlers, sowie auch beim Umkrystallisieren des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Oxycumarins aus viel Wasser. Das so gereinigte Produkt bildet rein weiße Krystalle, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, mehr oder weniger derb ausgebildete Nadeln erscheinen. Die Verbindung zeigt einen sehr hohen Schmelzpunkt. Daß es sich um die in der Überschrift genannte

Verbindung handelt, bestätigt die oben angeführte Acetylbestimmung und nachstehende Analyse:

I. 0,0824 g gaben 0,1797 g CO_2 und 0,0286 g H_2O.
II. 0,1041 g „ 0,0797 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	59,60	59,48	— %
H	3,30	3,88	— „
S	10,60	—	10,49 „.

Wird dieses Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid auf dem Luftbade längere Zeit auf 160° erwärmt, so tritt die oben erwähnte Fluorescenz vorübergehend auf. Gießt man die erkaltete Lösung in viel Wasser, so wird der Anhydridüberschuß allmählich zersetzt, und es erfolgt die Abscheidung der weißen Acetylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 237° zeigte.

Aufspaltung des Pyronringes unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung und Bildung des Phenols $(OH)_2C_6H_3CH{:}CHSO_2C_6H_5$. Die Versuchsreihen, welche zu genanntem ungesättigten Phenol führten, hatten ursprünglich nur die Abspaltung der Acetylgruppe aus der bei 237° schmelzenden Verbindung bezweckt. Die Spaltung geht aber leicht weiter, der Pyronring öffnet sich unter dem Einflusse des Alkalis, und die als Zwischenprodukt auftretende β-Dioxyphenyl-α-benzolsulfonacrylsäure $(OH)_2C_6H_3CH{:}C(SO_2C_6H_5)COOH$ geht unter Abgabe von CO_2 in das Sulfon über. Es ist bisher nicht gelungen, diese als Zwischenprodukt auftretende Säure zu fassen, auch war es nicht möglich, auf empirischem Wege die Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen verdünnte Alkalilauge nur die Acetylgruppe abspaltet, ohne den Pyronring zu öffnen. Durch Zufall ist es allerdings einmal geglückt, nur die Acetylgruppe zu entfernen, doch konnten die hierzu notwendigen Bedingungen nicht ausfindig gemacht werden, und sind diese Versuche schließlich unterblieben, als wir hierzu andere Wege ausfindig gemacht hatten. Aber auch die Gewinnung des ungesättigten Phenols gestaltet sich nicht so einfach. Am besten gelangt man zu diesem auf folgendem Wege. Etwa 0,7 g der bei 237° schmelzenden Acetylverbindung erwärmt man mit 30 ccm 5 prozent. wäßriger NaOH

unter stetem Schwenken auf dem Wasserbade, darauf achtend, daß die gelbe Farbe der Lösung nicht in Dunkelbraun umschlägt, was bei zu langem und zu starkem Erhitzen erfolgt. Häufiges Wegnehmen des Erhitzungsgefäßes vom Wasserbade und häufiges Umschwenken sind zu diesem Zwecke zu empfehlen. Ist Lösung erfolgt, so filtriert man die noch heiße Flüssigkeit durch Glaswolle und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zum Filtrat, bis die vorübergehend auftretende violettweiße Farbe der Fällung rein weiß erscheint. Bei Einhaltung der richtigen Bedingungen gewinnt man das Phenol in farblosen bzw. schwach gelblich gefärbten stäbchenförmigen Krystallen, die häufig zu Sternen angeordnet sind und bei 209—210° schmelzen. Das gesammelte und mit Wasser nachgewaschene Produkt ist dann analysenrein, das Filtrat zeigt oft schön blaue Fluorescenz. In viel heißem Wasser ist die Verbindung löslich, in Alkohol leicht löslich, die farblose Lösung zeigt im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz. Aus 1,4 g Acetylverbindung entstand auf diese Weise 1 g ungesättigtes Phenol (Theorie 1,24). Bevor dieser Weg ermittelt war, geschah die Gewinnung des Phenols auf umständlicherem Wege und lieferte es in schlechterer Ausbeute und weniger reiner Form.

Dioxystyrylphenylsulfon, $(OH)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_5$. Dieses Phenol vom Schmp. 209—210°, dessen Entstehungsweise und Eigenschaften vorstehend beschrieben sind, enthält die beiden OH-Gruppen in 2- und 4-Stellung des Benzolkerns.

Analyse:

I. 0,1192 g gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.
II. 0,1209 g „ 0,2701 g CO_2 „ 0,0494 g H_2O.
III. 0,1033 g „ 0,0865 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	60,87	60,59	60,93	—	%
H	4,35	4,40	4,57	—	„
S	11,59	—	—	11,48	„.

Dinatriumsalz, $(ONa)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_5$. Ein solches Salz läßt sich gewinnen, wenn man das Phenol in der für 2 Na berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylates löst, Äther zugibt, die Fällung mit Äther nach dem Sammeln nachwäscht und im Schwefelsäureexsiccator trocknet. Das Salz bildet ein gelbes, amorphes Pulver.

0,1120 g gaben 0,0498 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	14,37	14,39 %.

Dimethyläther, $(OCH_3)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_5$. Man schüttelt die Lösung des Phenols in überschüssiger 5 prozent. Natronlauge mit der berechneten Menge von Methylsulfat, bis das anfangs ölige Produkt fest wird, sammelt es nach eintägigem Stehen, zerreibt es mit Wasser und trocknet es. Es hat dieser Äther bisher nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden können. Er bildet ein hellgelbes, bei 108° schmelzendes, in Wasser und Natronlauge unlösliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver.

0,1012 g gaben 0,2336 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,16	62,95 %
H	5,26	5,54 „ .

Diacetylverbindung, $(CH_3CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_5$. Den besten Beweis, daß NaOH weiter zersetzend auf die 237° schmelzende Acetylverbindung des 3-Benzolsulfonumbelliferons einwirkt als 50 prozent. Schwefelsäure, bietet diese Acetylverbindung. Zu ihrer Darstellung wurde das Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid etwa 10 Stunden im Luftbad auf etwa 130—150° erhitzt, das überschüssige Anhydrid nach dem Erkalten der hellbraun gefärbten Lösung durch viel Wasser zersetzt und die beim Stehen sich abscheidende Acetylverbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Man gewinnt sie so in durchsichtigen, bei 112° schmelzenden Blättchen.

I. 0,0922 g gaben 0,2027 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
II. 0,0646 g „ 0,1422 g CO_2 „ 0,0273 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,00	59,96	60,03 %
H	4,44	4,88	4,73 „ .

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_5$, wird leicht nach Schotten-Baumanns Methode aus dem Phenol durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Gegenwart von überschüssiger NaOH erhalten: Gereinigt wird die Verbindung am leichtesten, wenn man die

heiße alkoholische Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Krystallisieren bringt. Man erhält sie so in farblosen, in Wasser unlöslichen Nadeln, die bei 77° schmelzen.

I. 0,1052 g gaben 0,2680 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
II. 0,1072 g „ 0,0499 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	69,43	69,48	—	%
H	4,13	4,61	—	„
S	6,61	—	6,38	„ .

Versuche, welche die Additionsfähigkeit des ungesättigten Phenols bezweckten, wurden mit vorgenannter Benzoylverbindung ausgeführt. Sie lassen in Eisessiglösung zwar eine langsame Bromaufnahme erkennen, doch sind dieselben nicht fortgesetzt, da es bisher nicht gelang, die dargestellte Bromverbindung krystallinisch und analysenrein zu erhalten.

3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 3-p-Toluolsulfonumbelliferons, $C_{18}H_{14}O_6S$. Analog der Benzolverbindung gewinnt man diese Verbindung in einer Ausbeute von etwa 80%, wenn man p-Toluolsulfonessigsäure mit Resorcylaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid kondensiert. Bereits nach kurzem Erhitzen erfolgt Trübung der zunächst entstehenden Lösung, dann Abscheidung einer weißen voluminösen Krystallmasse. Das aus Eisessig umkrystallisierte Produkt bildet eine weiße voluminöse Masse, die unter dem Mikroskop als ein Gewirr dünner langer Nadeln erscheint. Sie schmilzt bei 234°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in 5 prozent. NaOH unter Zersetzung löslich. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig beobachtet man schön blaue Fluorescenz.

I. 0,1279 g gaben 0,2817 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.
II. 0,1442 g „ 0,3173 g CO_2 „ 0,0454 g H_2O.
III. 0,1233 g „ 0,2719 g CO_2 „ 0,0454 g H_2O.
IV. 0,1812 g „ 0,1154 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	60,33	60,07	60,01	60,14	—	%
H	3,91	4,02	3,52	4,12	—	„
S	8,94	—	—	—	8,73	„ .

3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon, $C_{16}H_{12}SO_5$. Wird aus der Acetylverbindung beim Erwärmen mit 50 prozent. H_2SO_4 bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die anfangs gelblichrot gefärbte Flüssigkeit zeigt nach mehrstündigem Erhitzen gelbgrüne Fluorescenz. Da das Oxycumarin beim Erhitzen sich leicht zu Klumpen zusammenballt, so zerreibt man diese zweckmäßig erst vor dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser. Man gewinnt die Verbindung auf diese Weise in langen, weißen, spitzen Nadeln vom Schmp. 239°. Die bei dem Umkrystallisieren auftretende Fluorescenzerscheinung scheint von kleinen Beimengungen herzurühren. Das Ende der mit der Schwefelsäure bewirkten Spaltung der Acetylverbindung ist daran kenntlich, daß das Spaltungsprodukt sich zu Boden setzt, während beim Anfang des Versuchs die in der Schwefelsäure suspendierte Acetylverbindung Neigung zeigt, oben auf der Flüssigkeit zu schwimmen. Beim Abdestillieren der Essigsäure mittels Wasserdampf aus der Schwefelsäurelösung beobachtet man im durchfallenden Lichte eine gelbgrüne Färbung, im auffallenden Lichte eine blauviolette, besonders im oberen Teile des Kühlrohres schön sichtbare Fluorescenz. In heißem Wasser ist das Oxycumarin relativ schwer löslich, ebenso in Methylalkohol.

I. 0,077 g gaben 0,1717 g CO_2 und 0,0263 g H_2O.
II. 0,0684 g gaben 0,0515 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	60,75	60,82	— %
H	3,79	3,82	— „
S	10,13	—	10,32 „.

Daß bei der Einwirkung der 50 prozent. Schwefelsäure nur die Abspaltung der Acetylgruppe und nicht auch eine Aufspaltung des Pyronringes eintritt, lehrt die erneute Acetylierung des vorgenannten Oxycumarins, die zu der oben angeführten bei 234° schmelzenden Acetylverbindung zurückführt.

2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfon, $(OH)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$. Diese Verbindung wird aus der bei 234° schmelzenden Acetylverbindung mittels 5 prozent. NaOH analog dem

entsprechenden Phenylderivat gewonnen, wobei dieselben Vorsichtsmaßregeln angewandt werden müssen, wie sie oben beschrieben sind. Gibt man zu der gelben Verseifungsflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure und wenig Alkohol, so scheidet sich das Phenol als hellgelbes bis braungelbes Pulver ab, das aus stäbchenförmigen Kryställchen besteht Rein weiß, von tadelloser Beschaffenheit resultierte das Phenol, wenn man die aus 1 g Acetylverbindung mit 15 ccm 5 prozent. NaOH erhaltene heiße Verseifungsflüssigkeit durch Glaswolle in verdünnte Schwefelsäure filtriert und die milchige Abscheidung durch Einimpfen mit einem Krystall des fertigen Produktes zur Krystallisation bringt. Der Schmelzpunkt ergab 184°.

I. 0,1014 g gaben 0,2299 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
II. 0,1014 g „ 0,0805 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	62,07	61,83	— %
H	4,83	5,04	— „
S	11,03	—	10,88 „.

Dinatriumsalz, $(ONa)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$, analog der Na-Verbindung der entsprechenden Phenylverbindung bereitet, bildet es eine gelbe, amorphe Fällung.

0,1227 g gaben 0,0512 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	13,77	13,51 %.

Dimethyläther, $(OCH_3)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$, mit Methylsulfat in alkalischer Phenollösung gebildet, schwach gelbes, amorphes, in Wasser und Alkali unlösliches Produkt, das bei 108° unter Zersetzung schmilzt.

0,1055 g gaben 0,0789 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,06	10,25 %.

Diacetylverbindung, $(CH_3CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$, farblose, prismatische, zu kammartigen Gebilden vereinigte Nadeln vom Schmp. 108°.

0,1074 g gaben 0,0670 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,56	8,55 %.

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$, farblose, bei 132° schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

I. 0,1191 g gaben 0,3044 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.
II. 0,1004 g „ 0,0470 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	69,88	69,71	—	%
H	4,42	4,62	—	„
S	6,43	—	6,42	„.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons, $C_{17}H_{11}O_6SCl$, wird analog den früheren Verbindungen in guter Ausbeute aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure, Resorcylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in durchsichtigen rhombischen Krystallen vom Schmp. 224°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

I. 0,1056 g gaben 0,2092 g CO_2 und 0,0324 g H_2O.
II. 0,1129 g „ 0,2223 g CO_2 „ 0,0321 g H_2O.
III. 0,1132 g „ 0,0418 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	53,96	54,03	53,70	—	%
H	2,91	3,43	3,18	—	„
Cl	9,25	—	—	9,13	„.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon, $C_{15}H_9O_5SCl$. Bei Abspaltung des Acetyls aus der Acetylverbindung mit 50prozent. Schwefelsäure tritt nur eine schwach blaue Fluorescenz ein. Aus heißem Wasser krystallisiert das Oxycumarin in kleinen weißen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 226°, also nur wenig höher als der Schmelzpunkt der Acetylverbindung. Ein Gemisch beider Verbindungen schmilzt bei 209°. Eine Chlorbestimmung gibt darüber Aufschluß, daß die gewünschte entacetylierte Verbindung vorliegt.

0,1099 g gaben 0,466 g AgCl entspr. 10,49% Cl.

Die entacetylierte Verbindung $C_{15}H_9O_5SCl$ verlangt 10,41% Cl.

2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon, $(OH)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4Cl$. Zu diesem ungesättigten Phenolderivate gelangte man am besten, wenn man auf 0,6 g der bei 224° schmelzenden Acetylverbindung etwa 40 ccm 5 prozent. NaOH verwendet, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und zu der hellgelben alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure gibt. Mehr oder weniger rasch erfolgt dann die krystallinische Abscheidung des anfangs zuweilen milchig auftretenden Reaktionsproduktes. Unter dem Mikroskope erscheint das weiße Reaktionsprodukt in Form durchsichtiger, stäbchenförmiger Krystalle. Die Verbindung schmilzt bei 193°, ist in viel heißem Wasser löslich, sowie in Alkohol und in Natronlauge.

I. 0,1259 g gaben 0,2510 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.
II. 0,1032 g „ 0,2056 g CO_2 „ 0,0388 g H_2O.
III. 0,1165 g „ 0,0522 g AgCl.
IV. 0,1284 g „ 0,0599 g AgCl.
V. 0,1323 g „ 0,1011 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	54,19	54,37	54,33	—	—	—	%
H	3,55	4,08	4,20	—	—	—	„
S	10,32	—	—	—	—	10,47	„
Cl	11,29	—	—	11,08	11,53	—	„ .

Dinatriumverbindung, $(ONa)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4Cl$, amorphes gelbes Produkt.

0,1080 g gaben 0,0426 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	12,99	12,78 % .

Dimethylverbindung, $(OCH_3)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4Cl$, schwach gelbliches, amorphes Produkt vom Schmp. 77°.

0,1383 g gaben 0,0591 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,36	10,56 % .

Diacetylverbindung, $(CH_3CO.O)_2C_6H_3CH:CH.SO_2C_6H_4Cl$, aus dem Phenol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° erhalten. Schwach gelb gefärbte Krystalle, die unter dem Mikroskope als breite, durchsichtige Stäbchen erscheinen. Schmp. 112°.

0,1060 g gaben 0,0392 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,00	9,13 %.

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4Cl$, analog den obigen Benzoylverbindungen gewonnen. Lange, schmale, durchsichtige, bei 164° schmelzende Nadeln, aus verdünntem Alkohol.

0,1059 g gaben 0,0294 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	6,76	6,87 %.

Nachdem bei den in dieser Arbeit beschriebenen Arylsulfoncumarinen durch zahlreiche Versuchsreihen festgestellt war, daß es weder möglich ist, durch Aufspaltung des Pyronringes zu dem Derivat einer freien Cumarin- bzw. Cumarsäure zu gelangen, war die Wahrscheinlichkeit für die Arylsulfonumbelliferonderivate eine noch viel geringere, solche Aufspaltungsprodukte liefern zu können, da nach den Beobachtungen von K. Fries und W. Volk (a. a. O.) OH im Benzolkern die Umwandlung der Cumarin- und Cumarsäure vollständig verhindert. Als weitere Abbauprodukte der bei der Pyronringöffnung als Zwischenprodukte auftretenden cumarinsauren Salze sind die oben eingehend besprochenen Dioxystyrylarylsulfone anzusehen. Wäßriges Alkali, selbst von schwacher Konzentration (5 %) spaltet aus den Cumarinsäurederivaten bereits CO_2 ab. Es blieb nun bloß noch übrig, die Umbelliferonderivate in ihrem Verhalten gegen absolut alkoholisches Natriumäthylat zu prüfen: Bringt man 3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin mit der für 3-Na berechneten Menge oder die entacetylierte Verbindung mit der für 2-Na berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates durch gelindes Erwärmen (50°) in Lösung und läßt dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so resultiert schließlich ein intensiv gelb gefärbtes Salz, nämlich das Natriumsalz des 3-Benzolsulfon-7-oxycumarins, das aus der Acetylverbindung nach Abspaltung der Acetylgruppe entstanden ist. Das gebildete Salz löst sich mit gelber Farbe in Wasser und zeigt prächtig blaue Fluorescenz. Es sind somit die herrlichen Fluorescenzerscheinungen, die man bei der Auf-

spaltung des Umbelliferonderivates mit wäßriger NaOH beobachtet, sicher durch die Bildung dieses Salzes zu erklären, denn die als Spaltungsprodukte auftretenden Dioxystyrylarylsulfone, von denen gleichfalls gelbe Alkalisalze sich darstellen lassen, zeigen derartige Fluorescenzerscheinungen nicht. Daß es sich tatsächlich um das oben genannte Natriumsalz handelt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,1125 g gaben 0,0250 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,10	7,19 % .

Neben diesem Natriumsalze konnten andere Spaltungsprodukte nicht nachgewiesen werden. Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich das Salz beim Stehen ausgeschieden, enthält noch weitere Mengen dieses Salzes. Aus letzterem gewinnt man mit Mineralsäure das freie 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin, das durch seine bei 237° schmelzende Acetylverbindung identifiziert wurde.

Analog wie beim 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin verläuft die Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder deren Acetylverbindungen.

Aufbau von β-arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in α-Stellung.

Von

J. Tröger und **W. Menzel.**

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. September 1921).

Chinolinderivate, die schwefelhaltige Substituenten besitzen, sind, abgesehen von Sulfosäuren, die SO_3H in o-, m-, p- oder ana-Stellung des Benzolkerns enthalten, nur wenige bekannt. Mit Ausnahme des α-Thiochinolins und des γ-Thiochinaldins sind Chinoline mit schwefelhaltigem Substituenten im Pyridinkern erst neuerdings von E. Besthorn und B. Geisselbrecht[1]) beschrieben worden. Das α-Thiochinolin ist zuerst von Roos[2]) aus Carbostyril beim Erhitzen mit Schwefelphosphor auf 135—140° dargestellt worden. Durch Oxydation dieses Mercaptans, $C_6H_4:C_3H_2N(SH)$, entsteht α-Chinolinsulfid, $(C_9H_6N)_2S$, das bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wurde. Nun zeigen E. Besthorn und B. Geisselbrecht (a. a. O.), daß das α-Thiochinolin durch Salpetersäure in Chinolin-α-sulfosäure übergeführt werden kann, die beim Kochen mit Wasser in SO_2 und Carbostyryl zerfällt. Ein β-Thiochinolin ist nicht bekannt, und β-Chlorchinolin ließ sich infolge der festen Bindung des β-Chloratoms mit Alkalisulfit nicht in eine β-Sulfosäure verwandeln. Ein β-Oxychinaldin gab mit Schwefelphosphor nicht die entsprechende Thioverbindung. In der Technik ist nun nach den in oben genannter Arbeit gemachten Angaben eine Py-Sulfosäure des Chinaldins bereits bekannt; sie ist nach Mitteilung der Hoechster Farbwerke aus o-Amidobenzaldehyd und acetonsulfosaurem

[1]) Ber. 53, 1077 (1920). [2]) Ber. 21, 620 (1888).

Natrium in wäßriger Lösung gemäß der Friedländerschen Chinolinsynthese leicht zu erhalten:

Aus der so entstandenen Chinaldin-β-sulfosäure haben Besthorn und Geisselbrecht die im Pyridinkern enthaltene CH_3-Gruppe durch Oxydation der Benzalverbindung beseitigt. Dieselben Autoren konnten auch eine Chinolin-γ-sulfosäure durch Umsetzung von γ-Chlorchinolin mit Natriumsulfit, sowie eine Chinaldin-γ-sulfosäure durch Oxydation von γ-Thiochinaldin mit Salpetersäure oder durch Umsetzung von γ-Chlorchinaldin mit Natriumsulfit bereiten. Auch Lepidin-α-sulfosäure haben genannte Autoren aus dem entsprechenden Mercaptan gewonnen. Versuche, welche schon vor dem Erscheinen der Besthornschen Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt sind und in nächster Zeit zur Veröffentlichung gelangen werden, hatten die auffallende Tatsache ergeben, daß o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfonacetonitrilen RSO_2CH_2CN in Gegenwart von Alkali glatt zu α-Amino-β-arylsulfonchinolinen sich umsetzt. In einer Mitteilung über Arylsulfonaceton, $RSO_2CH_2COCH_3$, Arylsulfonacetophenon, $RSO_2CH_2COC_6H_5$, und Cyanbenzylarylsulfon, $RSO_2CH_2C_6H_4CN$, haben J. Tröger und O. Beck[1]) nachgewiesen, daß von diesen drei Körperklassen nur die beiden erstgenannten gleich den oben erwähnten Arylsulfonacetonitrilen in wäßrigem Alkali leicht löslich sind und aus diesen Lösungen durch Säure unverändert wieder gefällt werden. Infolge dieser Alkalilöslichkeit sind diese Methylenverbindungen leicht zu Kondensationsreaktionen befähigt. Zahlreiche Untersuchungen haben dies bei den Arylsulfonacetonitrilen dargetan, die in dieser Arbeit beschriebenen Chinolinsynthesen sind ein Beweis für die Reaktionsfähigkeit der Arylsulfonketone. Nach den Untersuchungen von J. Eliasberg und P. Friedländer[2]) erfolgt die Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Ketonen um so träger, je größer das Molekulargewicht des angewendeten Ketons ist. Aceton und Diäthylketon reagieren schon

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 289 (1913).
[2]) Ber. 25, 1752 (1892).

in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte, Acetophenon bedarf des gelinden Erwärmens in alkoholischer Lösung, und Naphtylmethylketon reagiert nur in alkoholischer Lösung in Gegenwart von alkoholischem NaOH. Leicht reagieren ferner nach genannten Autoren mit o-Amidobenzaldehyd der Acetessigester, sowie Acetylaceton und Acetonylaceton, während Desoxybenzoin, Dioxyacetophenon, Traubenzucker und Lävulinsäure sich nicht kondensieren ließen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche lehren, daß Arylsulfonaceton in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natronlauge mit dem o-Amidobenzaldehyd leicht reagieren und β-Arylsulfonchinaldine geben. Die Kondensation des o-Amidobenzaldehyds mit Arylsulfonacetophenonen, die in dieser Arbeit nur kurz angedeutet und über die später ausführlicher berichtet wird, läßt sich selbst in rein alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Alkali nicht erreichen, gelingt aber sehr glatt, wenn man Aldehyd und Keton ohne jedes Lösungsmittel und jeden Katalysator einfach im geschlossenen Rohre auf etwa 200° erhitzt. In diesem Falle gelangt man zu α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen. In diesen Phenylchinolinderivaten ist zwar der basische Charakter durch die in α- und in β-Stellung befindlichen elektronegativen Gruppen bedeutend vermindert, aber doch noch soweit vorhanden, daß auch diese Derivate noch zur Salzbildung befähigt sind. Für die Arylsulfonchinaldine, mit denen sich diese Arbeit vorwiegend befaßt, sind folgende Tatsachen bemerkenswert. Sie besitzen schwach basischen Charakter, bilden vorzüglich krystallisierende, aber leicht spaltbare Salze und Doppelsalze. Die in β-Stellung befindliche Gruppe RSO_2 ist weder durch Schmelzen mit KOH, noch durch Erhitzen mit Säure unter Druck eliminierbar. Die in α-Stellung befindliche CH_3-Gruppe läßt sich mit Aldehyden der Fett- und Benzolreihe kondensieren. Weder die Chinaldine, noch deren Aldehydkondensationsprodukte konnten durch Oxydationsmittel in Pyridin- bzw. Chinolincarbonsäuren übergeführt werden. Die mit Phtalsäureanhydrid aus den Chinaldinen entstehenden Chinophtalone sind intensiv gelbe Verbindungen. Durch Einführung des Aldehydrestes in die Methylgruppe obiger Chinaldine wird der basische Charakter nicht aufgehoben. Auffallend an den aus den Chinaldinen bereiteten

Jodmethylaten ist ihre Wasserunlöslichkeit, während die entsprechenden Chlormethylate in wäßrigem Alkohol löslich sind. Einwirkung von AgOH auf Jodmethylate führt nicht zum Hofmannschen Abbau, sondern liefert die freien Chinaldine zurück.

Experimenteller Teil.

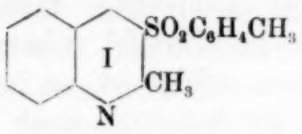
Der zu den nachstehend beschriebenen Versuchen dienende o-Amidobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von P. Friedländer[1]) durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd mit Ferrosulfat und Ammoniak bereitet. Da in der Arbeit von Besthorn und Geisselbrecht (a. a. O.), die doch neueren Datums ist, sich bezüglich der Darstellung des genannten Aldehyds die Angabe findet, man solle so lange den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben, bis das Destillat nicht mehr gelb übergeht (gen. Autoren schreiben von 2,5—3 Liter Destillat auf 10 g angewandten Nitroaldehyd), so halten wir es für nicht unzweckmäßig, wenn wir in Kürze den Weg angeben, der uns genannten Aldehyd in kürzester Zeit in fester Form lieferte. Zu einer Lösung von 140 g Ferrosulfat in 240 ccm Wasser, die mit 6 ccm $^1/_{10}$-n. HCl versetzt war, gibt man 8 g o Nitrobenzaldehyd und fügt bei 90° in Portionen von 10—20 ccm, im ganzen nicht mehr als 55 ccm, 25 prozent. Ammoniak unter häufigem Umschütteln zu bis zum Farbenumschlag von Dunkelbraun in Gelb bzw. Grau. Ist die NH_3-Menge zu gering, so ist die Reduktion eine unvollständige, ist sie zu groß, so scheint ein Kondensationsprodukt zu entstehen. Hält man die richtigen Bedingungen ein, so vollzieht sich die Wasserdampfdestillation außerordentlich rasch, und bereits mit dem ersten Tropfen Wasser geht auch schon der feste Aldehyd über. Bei Anwendung von 10 g Nitroaldehyd kann man die Destillation, wenn etwa 500 ccm Destillat übergegangen sind, unterbrechen, da dann wesentliche Mengen Aldehyd im Destillationskolben nicht mehr enthalten sind. Im Destillat, das in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen wird, scheidet sich der Aldehyd in silberglänzenden Schuppen aus. In die Vorlage haben wir

---

[1]) Ber. **15**, 2572 (1882).

zur vollständigeren Abscheidung des Aldehyds festes Kochsalz gegeben und schließlich den spezifisch leichteren Aldehyd leicht von dem Kochsalz, das am Boden bleibt, trennen können. Da längere Zeit aufbewahrter o-Amidobenzaldehyd seine leichte Löslichkeit in Wasser, sowie seine Reaktionsfähigkeit einbüßt, so ist bei allen unseren Versuchen ein möglichst frisch bereitetes, aber auf jeden Fall ein nicht zu lange Zeit aufbewahrtes Präparat benutzt worden. Bevor wir an die Beschreibung der mittels des o-Amidobenzaldehyds dargestellten Chinolinderivate übergehen, möge ein Versuch hier vorausgeschickt sein, bei dem die Kondensation in anderem Sinne eingetreten war. p-Toluolsulfonaceton, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_3$, ein Originalpräparat von R. Otto, der diese Verbindung zuerst beschrieben hatte, und das den vorgeschriebenen Schmp. 51° zeigte, war in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natronlauge mit o-Amidobenzaldehyd zwecks Kondensation auf dem Wasserbade erhitzt worden. Hierbei resultierte eine bei 125° schmelzende krystallinische Verbindung von basischem Charakter, deren Platinsalz 18,6% Pt bei der Analyse ergab. Weder der Schmelzpunkt, noch der Platingehalt sprechen für das nachstehend beschriebene Chinolinderivat, dessen Schmp. 152° ist, und dessen Platinsalz 19,4% Pt verlangt. Leider war mit diesem Versuche das Ottosche Präparat verbraucht und alle Versuche, mit selbst bereitetem Keton diese niedriger schmelzende Verbindung wieder zu erlangen, sind bisher resultatlos verlaufen. Vielleicht könnte es sich um das Platinsalz einer Verbindung handeln, die sich von dem Chinolinderivat um ein Plus von H_2O unterscheidet, also um ein Kondensationsprodukt, bei dem entweder die Aldehydgruppe mit der Methylengruppe oder die Amidogruppe mit der Ketongruppe sich kondensiert, aber nicht beide Reaktionen gleichzeitig erfolgt sind. Ein Pt-Salz von der Formel $NH_2C_6H_4CH{:}C(SO_2C_7H_7)COCH_3$ oder $C_7H_7SO_2CH_2.C(NC_6H_4COH)CH_3$ würde 18,7% Pt verlangen. Wenn tatsächlich die Kondensation ohne Bildung eines Chinolinringes erfolgt sein sollte, so würde die erste der beiden angeführten Formeln die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben, da sie mit dem basischen Charakter des erhaltenen Produktes besser in Einklang zu bringen ist.

β-p-Toluolsulfonchinaldin, $C_{17}H_{15}NSO_2$ (Formel I).



In guter Ausbeute erhält man diese Verbindung, wenn man o-Amidobenzaldehyd (0,57 g) und p-Toluolsulfonaceton (1 g), in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz von 3 Tropfen 5 prozentiger wäßriger Natronlauge etwa 1 Tag lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann den Alkohol verdampft, den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und den in Wasser unlöslichen Anteil aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so die Verbindung in glänzenden, breiten Nadeln vom Schmp. 152°, die unter dem Mikroskop als kleine weiße, derbe Prismen erscheinen. Die Base ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0,1730 g gaben 0,4361 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.
II. 0,2094 g „ 0,5253 g CO_2 „ 0,0985 g H_2O.
III. 0,1480 g „ 0,3734 g CO_2 „ 0,0697 g H_2O.
IV. 0,1500 g „ 6,5 ccm N bei 19° und 760 mm.
V. 0,2726 g „ 11,4 ccm N bei 20° „ 766 mm.
VI. 0,1684 g „ 0,1299 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	68,68	68,77	68,44	68,83	—	—	— %
H	5.05	5,31	5,26	5,27	—	—	— „
N	4,71	—	—	—	5,08	4,85	— „
S	10,77	—	—	—	—	—	10,6 „.

Zu derselben Base gelangt man auch auf kaltem Wege und in guter Ausbeute, wenn man o-Amidobenzaldehyd (0,28 g) in wenig heißem Wasser (30 ccm) löst, zu der erkalteten Aldehydlösung das p-Toluolsulfonaceton (0,5 g), in 2 ccm NaOH gelöst, hinzufügt und die Lösung 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine reichliche Menge von grauweißen Krystallen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren mit dem auf warmem Wege erhaltenen Produkte identisch sind. Wenn man von frisch bereitetem Aldehyd ausgeht, so ist die Ausbeute eine bessere als auf dem erstbeschriebenen Wege, allerdings auf Kosten der Zeit.

Beweis, daß in der Base vom Schmp. 152° ein Chinolinderivat vorliegt. Wenn auch die vorstehenden Analysenwerte keinen Zweifel zulassen, daß ein Ringschluß zu einem Chinolinkern erfolgt ist, so ist doch, um alle Zweifel in dieser Hinsicht zu beheben, noch eine Zinkstaubdestillation mit der Base ausgeführt worden. Die mit Zinkstaub vermischte Base wurde im H-Strome in einem schwer schmelzbaren Glasrohre erhitzt, und das alkalisch reagierende Destillat in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung gab bei hinreichendem Einengen ein orangerotes, krystallinisches Platinsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser orangerote Nadeln lieferte, deren Schmp. 220° war. Daß ein Platinsalz des Chinolins vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt.

0,1700 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0499 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,23	29,35 %.

Ein Platinsalz von Chinaldin würde 28,02 % Pt verlangen. Ob ein solches vorliegt, kann nur durch die Analyse ermittelt werden, da die Schmelzpunkte der Platinsalze dieser beiden Basen sich wenig unterscheiden. Für dasjenige des Chinolins ist in der Literatur der Schmp. 219—225°, für dasjenige des Chinaldins der Schmp. 226° angegeben. Da bekanntlich die sehr kompliziert zusammengesetzten Alkaloide bei der Zinkstaubdestillation meist bis zum Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinkern abgebaut werden, so ist wohl auch im obigen Falle die Annahme berechtigt, daß beim Abbau der bei 152° schmelzenden Base nicht bloß die Sulfon-, sondern auch die CH_3-Gruppe verschwunden ist, wofür der gefundene Platingehalt spricht.

Chlorhydrat der Base, $C_{17}H_{15}NSO_2.HCl$. Die Chinaldinbase löst sich in 25 prozent. Salzsäure bereits in der Kälte auf, scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder ab, löst sich aber beim Erwärmen wieder auf. Um einer leicht eintretenden hydrolytischen Spaltung des Salzes vorzubeugen, darf man die Säurekonzentration nicht zu sehr herabsetzen. Aus der erkalteten klaren, salzsauren Lösung scheidet sich das Salz nach

einigem Stehen in feinen weißen Krystallnädelchen ab, die bei 150° schmelzen. Es handelt sich hierbei um den Schmelzpunkt der freien Base, da, wie nachstehend gezeigt wird, das Chlorhydrat beim Erhitzen seine Salzsäure verliert. Daß die weißen Nadeln aber das gewünschte Chlorhydrat darstellen, beweisen die Analysen.

I. 0,1321 g gaben 0,0539 g AgCl.
II. 0,1566 g „ 0,0660 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	10,64	10,09	10,43 %

Das Salzsäuremolekül haftet wenig fest an der Base, so daß es bereits bei einem Versuche, das Salz auf einen etwaigen Krystallwassergehalt zu prüfen, abgespalten wurde. 0,1738 g Salz, 10 Stunden auf 105° erhitzt, hatten, als Gewichtskonstanz eingetreten, 0,0186 g an Gewicht verloren, während das Produkt eine von teilweiser Zersetzung herrührende Gelbfärbung zeigte. Der theoretische Wert für ein Mol. abgespaltene HCl beträgt 0,0190 g.

Nitrat, $C_{17}H_{15}NSO_2.HNO_3$, wird analog dem Chlorhydrat unter Anwendung von mäßig konzentrierter Salpetersäure erhalten. Aus der heißen klaren Lösung scheidet sich das Salz in kräftigen, weißen Nadeln ab, die bei 138° schmelzen.

I. 0,2290 g gaben 15 ccm N bei 19° und 758 mm.
II. 0,1816 g „ 12 ccm N bei 20° „ 762,5 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N	7,77	7,63	7,70 %

Auch dieses Salz verliert bereits beim Erhitzen auf 105° die angelagerte Säure und ist trotz der prächtig ausgebildeten Krystalle eine wasserfreie Verbindung. Ein quantitativer Versuch lehrte, daß bei 105° selbst beim mehrtägigen Erhitzen nur der größte Teil, der letzte Rest der Säure erst bei 140° abgespalten wurde. Die bei dieser höheren Temperatur abgespaltene Säuremenge entsprach genau einem Mol. HNO_3. Die abgespaltene Säure wurde bei dem Erhitzungsversuche aufgefangen und als HNO_3 identifiziert. Der Erhitzungsrückstand färbt sich erst hellgelb, dann hellbraun, schließlich dunkelbraun.

Sulfat, $C_{17}H_{15}NSO_2.H_2SO_4$. Es handelt sich in diesem Salze um ein saures Sulfat, dessen Darstellung sich schwierig gestaltet, da hierbei die hydrolytische Spaltung sich unangenehm bemerkbar macht. Am besten gelangt man zu diesem Salze, wenn man die Base mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure anreibt und dieses Gemisch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung bringt. Versetzt man eine so erhaltene Lösung mit der doppelten Menge heißen Wassers, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in Form von kleinen glitzernden, rhombischen Kryställchen ab. Von diesem Salze wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht bloß der S-Gehalt der angelagerten Schwefelsäure, sondern gleich der Gesamtschwefel ermittelt.

I. 0,1656 g gaben 0,1935 g $BaSO_4$.
II. 0,1530 g „ 0,1815 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Gesamt-S	16,2	16,05	16,3 % .

Das Sulfat verhält sich beim Erhitzen dem Chlorhydrat und Nitrat nicht völlig analog. Beim Erhitzen, das unter Dunkelfärbung eintritt, entspricht der Gewichtsverlust nicht der theoretischen Menge der angelagerten Schwefelsäure.

Oxalat, $C_{17}H_{15}NSO_2(COOH)_2$. Auch die Oxalsäure, die bekanntlich von gleicher Stärke in $^1/_{10}$-n. Lösung wie die Schwefelsäure ist, bildet ein saures Salz. Erhitzt man die Base mit einer konzentrierten wäßrigen Oxalsäurelösung etwa $^1/_4$ Stunde über freiem Feuer bis zur vollständigen Lösung und verdünnt die Lösung mit heißem Wasser, so scheiden sich allmählich schöne weiße, kurze Prismen ab. Das Salz hat keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 145° unter Dunkelfärbung.

0,2040 g gaben 0,4386 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,91	58,65 %
H	4,39	4,49 „ .

Auch zur Bildung von Doppelsalzen ist die Base befähigt. Von dem Platindoppelsalze ist eine vollständige Analyse ausgeführt, um auch auf chemischem Wege den einwandfreien Beweis für ein Chinolinderivat der neuen Base zu liefern.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$. Auch dieses Doppelsalz ist krystallwasserfrei. Es entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats und bildet rötlichgelbe Krystalle, die bei 216° schmelzen und bei 105° keinen Gewichtsverlust erleiden. Somit erweist sich das Salz der komplexen Platinchloridchlorwasserstoffsäure beständiger als die Salze der Base mit Mineralsäuren.

I. 0,1703 g gaben 0,0333 g Pt.
II. 0,1642 g „ 0,2454 g CO_2, 0,0484 g H_2O und 0,0317 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	40,63	—	40,77 %
H	3,21	—	9,29 „
Pt	19,4	19,6	19,3 „.

Golddoppelsalz, $C_{17}H_{15}NSO_2.HAuCl_4$. Dieses Salz erhält man am besten, wenn man die Base in konzentrierter Salzsäure löst und nach Zusatz der gleichen Menge Alkohol Goldchlorid zufügt, was zunächst die Abscheidung eines gelben, amorphen Niederschlages zur Folge hat. Erwärmt man dann, bis Lösung eingetreten ist, und verdünnt die Lösung mit der doppelten Menge heißen, salzsäurehaltigen Wassers, so scheidet sich das Salz nach mehrtägigem Stehen in Form eines feinkrystallinischen, hellgelben Niederschlages ab. Bei längerem Stehen konnten auch größere hellgelbe Krystalle erhalten werden, die unter dem Mikroskop als kurze derbe, an beiden Enden zugespitzte Nädelchen erscheinen. Es schmilzt bei 194° unter Gasentwicklung und Bräunung. Das Salz ist krystallwasserfrei, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

I. 0,2322 g gaben 0,0722 g Au.
II. 0,2105 g „ 0,0649 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Au	30,96	31,09	30,83 %.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{17}H_{15}NSO_2.HCl)_2HgCl_2$. Beim Zufügen einer wäßrigen Quecksilberchloridlösung zu der in konzentrierter Salzsäure gelösten Base entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Aus der mit heißem Wasser verdünnten Lösung

scheidet sich das Doppelsalz in kleinen weißen Nadeln ab, die bei 148° schmelzen und in konzentrierter Salzsäure leicht löslich sind. Bei der Analyse wurde das Quecksilber aus der wäßrig salzsauren Lösung mit H_2S gefällt.

0,1904 g gaben 0,0469 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	21,37	21,24 %.

Zinnchlorürdoppelsalz, $(C_{17}H_{15}NSO_2.HCl)_2SnCl_2$. Dasselbe entsteht bei langsamem Zusatz einer Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure zu einer konzentrierten Zinnchlorürlösung als weiße amorphe Fällung, die beim Erwärmen wieder in Lösung geht und beim Erkalten kleine weiße, an beiden Enden zugespitzte Nadeln liefert. Bei 230° färbt sich das Salz dunkler, um bei 235° zu schmelzen. Zwecks Analyse wurde das Salz in Königswasser gelöst, die Lösung mit heißem Wasser verdünnt, das Zinn als SnS_2 gefällt und schließlich als SnO_2 gewogen.

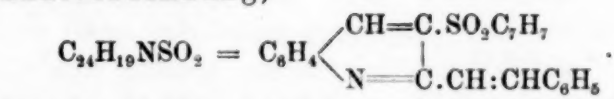
0,1276 g gaben 0,0226 g SnO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,88	13,96 %.

Es war von Interesse, die Haftfestigkeit der in β-Stellung in dem Pyridinkern eingetretenen p-Toluolsulfongruppe zu ermitteln, da bekanntlich ein in β-Stellung eingetretenes Halogenatom beim Chinolin im Gegensatz zu einem solchen in α- und γ-Stellung eingetretenen Halogenatome eine außergewöhnlich feste Bindung zeigt und sich nicht durch andere Gruppen ersetzen läßt. Ein gleiches Verhalten ließ sich nun auch bei dem Arylsulfonderivat des Chinaldins ermitteln. Es gelang weder durch Einwirkung von wäßriger Natronlauge verschiedener Konzentration (10, 40, 75 prozent.) beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder über freiem Feuer, noch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf den $C_7H_7SO_2$-Rest abzuspalten. Auch als das Chinaldinderivat mit 75 prozent. KOH geschmolzen und dann mit auf 180° erhitztem Wasserdampf behandelt wurde, konnte eine Abspaltung des genannten Restes nicht festgestellt werden. 48 stündiges Erhitzen der Base mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur, sowie 12 stündiges Erhitzen im Rohr auf 150

bis 160° führten gleichfalls nicht zum Ziele. Im letzteren Falle ist sogar die unveränderte Base durch den Schmelzpunkt und eine Analyse ihres Platinsalzes erkannt worden (Schmp. 216°, Pt = 19,5%). Diese auffallend große Beständigkeit des β-p-Toluolsulfonchinaldins gegen Säuren und Basen ist um so merkwürdiger, da das von O. Stark[1]) aus Benzoylaceton und o-Amidobenzaldehyd in Gegenwart von Piperidin erhaltene β-Benzoylchinaldin bei der Kalischmelze glatt in Chinaldin und Benzoesäure gespalten wird. Eine genau den Angaben Starks mit dem β-p-Toluolsulfonchinaldin entsprechend ausgeführte Kalischmelze ließ dieses feste Chinolinderivat, sofern es nicht durch die Hitze verkohlt war, unangegriffen.

Benzalverbindung,



$$C_{24}H_{19}NSO_2 = C_6H_4\begin{cases} CH{=}C.SO_2C_7H_7 \\ N{=}C.CH{:}CHC_6H_5 \end{cases}.$$

Diese Benzalverbindung sollte als Ausgangsmaterial für eine Oxydation dienen, welche die Überführung des CH_3 in COOH bezweckte. Leider haben die in diesem Sinne ausgeführten Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Die bei Einwirkung von Benzaldehyd auf das Chinaldinderivat entstehende Seitenkette $CH{:}CHC_6H_5$ erwies sich als besonders hartnäckig und hat sich allen bisher zu diesem Zwecke angewandten Oxydationsmitteln gegenüber nicht abbauen und in Carboxyl überführen lassen. Zu der Benzalverbindung gelangt man, wenn man molekulare Mengen des β-p-Toluolsulfonchinaldins und Benzaldehyds in einem Schwefelsäurebade 4—5 Stunden auf 140—150° unter zeitweiligem Eintragen von etwas Chlorzink erhitzt. Man hört mit dem Eintragen des Chlorzinks in die dunkelgelbe Schmelze auf, wenn keine Reaktion mehr eintritt. Nach dem Erkalten kocht man die zerkleinerte Schmelze mit konzentrierter Salzsäure aus, wobei das Chlorhydrat der Benzalverbindung mit citronengelber Farbe in Lösung geht. Besser geht das sehr schwer lösliche Chlorhydrat beim längeren Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure in Lösung. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich das Salz beim Erkalten in

[1]) Ber. 42, 715 (1909).

kleinen gelben bis hellbraunen Nadeln ab. Digestion dieses Salzes mit wäßrigem Ammoniak in gelinder Wärme liefert die freie Benzalverbindung, die aus Alkohol in gelblichweißen Nädelchen vom Schmp. 204° erhalten wird.

0,1260 g gaben 0,3460 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,80	74,91 %
H	4,97	5,19 „ .

Chlorhydrat, $C_{24}H_{19}NSO_2.HCl$, gelbe bis hellbraune Nadeln, zuweilen auch wohl gelblichgrün erscheinend, Schmp. 202° unter HCl-Verlust.

I. 0,3080 g gaben 0,0996 g AgCl.
II. 0,2138 g „ 0,0721 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,41	8,00	8,34 %.

Oxydationsversuche mit der bei 204° schmelzenden Benzalverbindung. Diese in der verschiedensten Weise abgeänderten Versuche haben zu einem positiven Ergebnisse nicht geführt. Dies liegt zum Teil an dem großen Widerstand, den die Benzalverbindung den verschiedenen Oxydationsmitteln gegenüber zeigt, zum Teil an dem sehr schwach basischen Charakter derselben, was leicht zu einer hydrolytischen Spaltung des bei der Oxydation als Ausgangsmaterial benutzten Salzes führen kann. Um letzteres zu verhüten, ist deshalb eine möglichst konzentrierte Säure zum Lösen der Benzalverbindung benutzt worden. Als 0,5 g der Benzalverbindung mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und mit 0,75 g CrO_3 (in 3,5 g Wasser gelöst) unter weiterem Zusatz von 3,75 g konzentrierter Schwefelsäure 2 Tage lang auf 150° erhitzt wurden, ließ sich zwar nach einigen Stunden eine Grünfärbung erkennen, doch war gleichzeitig eine reichliche Menge eines gelben Bodenkörpers entstanden, so daß abermals noch einige ccm konzentrierter Schwefelsäure zugefügt wurden. Nach etwa 8tägigem Erhitzen war schließlich der Bodenkörper verschwunden, und eine völlig klare dunkelgrüne Lösung entstanden, aus der nach dem Eingießen in Wasser, Entfernen des Chroms mittels Ammoniak und wiederholtem Ausziehen des Abdampf-

rückstandes mit Alkohol eine kleine Menge einer Säure nachgewiesen werden konnte, doch in so unbedeutender Menge, daß eine weitere Untersuchung dieses Produktes unterbleiben mußte. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde eine Lösung von 1,2 g Benzalverbindung in 10 ccm 30prozent. Essigsäure mit einer Lösung von 1,8 g CrO_3 in 10 ccm Wasser 24 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Es trat auch hier eine Grünfärbung der Lösung ein, doch war auch bei dieser Oxydation ein Reaktionsprodukt in nennenswerter Menge nicht zu erhalten. Bei einer dritten Versuchsreihe wurde 1 g der Benzalverbindung zunächst 80 Stunden mit verdünnter Salpetersäure und, da nach dieser Zeit ein Angriff nicht erfolgt zu sein schien, nach weiterem Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure nochmals 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der schließlich nicht in Lösung gegangene Teil bestand aus Nitrat, während die Lösung außer gelöstem Nitrat kein anderes Produkt enthielt.

In der Erwartung, daß vielleicht andere aromatische Aldehyde (z. B. o- und p-Amidobenzaldehyd, p-Dimethylamidobenzaldehyd) Kondensationsprodukte mit der bei 152° schmelzenden Chinaldinbase liefern könnten, die leichter einer Oxydation zugänglich sein würden als die Benzalverbindung, sind auch mit genannten Aldehyden Kondensationen versucht worden. Da aber die Reinigungsversuche solcher Kondensationsprodukte große Schwierigkeiten boten, so sind die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt, sondern vielmehr auf Kondensationsprodukte mit Fettaldehyden ausgedehnt worden. Mit Par- und Acetaldehyd entsteht dieselbe Äthylidenverbindung, mit Formaldehyd, der in Form von Formalin und unter Druck zur Verwendung kam, konnte hingegen eine Methylenverbindung nicht erhalten werden.

Äthylidenverbindung des β-p-Toluolsulfonchinaldins,

$$C_{19}H_{17}NSO_2 = C_6H_4\begin{cases} CH{=}C(SO_2C_7H_7) \\ N{=}C.CH{:}CH.CH_3 \end{cases}$$

entsteht, wenn man 0,74 g Chinaldinbase und 0,33 g Paraldehyd unter Zusatz von 0,2 g Chlorzink 3—4 Stunden im Schwefelsäurebade auf 150—160° erhitzt. Die hierbei entstehende braune Masse löst sich nach vorherigem Auskochen

mit Wasser verhältnismäßig leicht in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Äthylidenverbindung als feinkrystallinischer hellbrauner Niederschlag ab. Umsetzen dieses Salzes mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol liefert die freie Verbindung in schönen gelblichweißen Nadeln, die unter dem Mikroskope als kräftig ausgebildete Prismen erscheinen. Die Verbindung schmilzt bei 165°, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierten Mineralsäuren und Alkohol löslich.

0,2724 g gaben 0,7002 g CO_2 und 0,1322 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,59	70,12 %
H	5,26	5,43 „ .

Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}NSO_2.HCl$. Das aus der reinen Äthylidenverbindung bereitete Salz bildet kleine weiße Prismen, die bei 160° unter Blasenbildung schmelzen. Bei der Analyse benutzt man zur Chlorbestimmung am besten die ammoniakalische Digestion des Salzes.

0,2154 g gaben 0,0869 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,86	9,98 %.

Auch die Äthylidenverbindung bietet bei der Oxydation dieselben Schwierigkeiten wie die Benzalverbindung. Eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure, die mit etwas starker Schwefelsäure und $K_2Cr_2O_7$ versetzt war, zeigte selbst nach längerem Erhitzen keinen für eine Oxydation sprechenden Farbenumschlag. Ob diese Hartnäckigkeit, welche das in α-Stellung befindliche Methyl der Oxydation entgegensetzt, durch die in β-Stellung befindliche $SO_2C_7H_7$-Gruppe beeinflußt wird, läßt sich vorderhand nicht entscheiden, denn nach Besthorn und Geisselbrecht (a. a. O.) gelingt es, in der Chinaldin-β-sulfosäure das in α-Stellung befindliche CH_3 über die Benzalverbindung sowohl zu COH als auch zu COOH zu oxydieren. Eine Oxydation eines Arylsulfonchinaldins ohne Vermittlung eines Aldehydkondensationsproduktes ist, wie beim β-Benzolsulfonchinaldin gezeigt werden wird, auch versucht worden, gleichfalls ohne Erfolg.

So schwer diese CH_3-Gruppe für Oxydation zugänglich,

um so reaktionsfähiger ist sie für Kondensationen, wofür die oben beschriebene Benzal- und Äthylidenverbindung, sowie das folgende Chinophthalon ein Beweis sind.

β-p-Toluolsulfonchinophthalon,

$$C_{25}H_{17}NSO_4 = C_6H_4 \begin{cases} CH:C(SO_2C_7H_7) \\ \quad\quad | \\ N:C.CH(CO)_2C_6H_4 \end{cases}$$

Zur Bereitung dieser Verbindung erhitzt man 0,74 g der bei 152° schmelzenden Base mit 0,35 g Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Chlorzink mehrere Stunden bis zum Schmelzen, kocht nach dem Erkalten die gelbbraune Masse mit Wasser aus und löst den Rückstand in heißem Alkohol. Aus der intensiv gelb gefärbten alkoholischen Lösung schied sich nach geringem Wasserzusatz beim Erkalten das Chinophthalon als gelber Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope kleine zarte Prismen erkennen läßt. Die Verbindung schmilzt bei 147°.

0,1582 g gaben 0,4069 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,26	70,17 %
H	3,98	4,25 „ .

Jodmethylat des β-p-Toluolsulfonchinaldins, $C_{17}H_{15}NSO_2.CH_3J$. Auffallend an diesem, sowie an den weiter unten noch beschriebenen Jodmethylaten ist ihre Unlöslichkeit in Wasser. Die Schwerlöslichkeit der durch Anlagerung von Mineralsäuren an das Chinaldin gebildeten Salze wird bei dem Jodmethyladditionsprodukt der Chinaldinbase bis zur Wasserunlöslichkeit gesteigert, und die Beständigkeit gegen Wasser gleichzeitig gewaltig erhöht. Man erhält das Jodmethylat durch 1 tägiges Erhitzen der bei 152° schmelzenden Chinaldinbase mit Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und wiederholtes Umkrystallisieren des Abdampfrückstandes aus Alkohol. Hellgelbe, unter dem Mikroskope als prismatische Nadeln erscheinende Krystalle vom Schmp. 146°.

0,1634 g gaben 0,0878 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,91	29,04 %.

Chlormethylat, $C_{17}H_{15}NSO_2.CH_3Cl$. Zu diesem in prachtvollen langen weißen Nadeln krystallisierenden Produkte gelangt man sehr leicht, wenn man das Jodmethylat in mit etwas Wasser versetzter alkoholischer Lösung nach Zusatz von AgCl etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Die heiß filtrierte Flüssigkeit liefert dann nach dem Einengen die beschriebenen Krystalle vom Schmp. 156°.

0,1462 g gaben 0,0595 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,2	10,07 %.

Im Anschluß an das β-p-Toluolsulfonchinaldin sind mittels des von R. und W. Otto beschriebenen Benzolsulfonacetons (Schmp. 55°) und des bisher noch nicht bekannten p-Chlorbenzolsulfonacetons (Schmp. 83°) die folgenden Chinolinderivate das β-Benzol- und das β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldin dargestellt.

β-Benzolsulfonchinaldin, $C_{16}H_{13}NSO_2$, entsteht aus Benzolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd, wenn man die Lösung dieser beiden Komponenten in wenig Alkohol nach Zusatz von wenigen Tropfen Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die grünlichgelbe Lösung liefert dann nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol die gesuchte Verbindung in gelblichweißen, spitzen, dünnen Nädelchen vom Schmp. 144°.

I. 0,1515 g gaben 0,3759 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
II. 0,1112 g „ 0,2773 g CO_2 „ 0,0481 g H_2O.
III. 0,1775 g „ 7,7 ccm N bei 18° und 758 mm.
IV. 0,1832 g „ 0,1483 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	67,85	67,68	68,01	—	—	%
H	4,59	4,83	4,86	—	—	„
N	4,94	—	—	5,04	—	„
S	11,30	—	—	—	11,12	„ .

Daß es sich um ein Chinolinderivat handelt, und nicht bloß eine halbseitige Kondensation eingetreten ist, ergibt schon die Elementaranalyse, da ein um ein H_2O reicheres Kondensationsprodukt folgende Werte: C = 63,79 %, H = 4,98 %, N = 4,65 %, S = 10,63 % verlangt.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}NSO_2.HCl$, erhält man am besten, wenn man die Base in wenig konzentrierter HCl löst, mit der etwa 5fachen Menge heißen Wassers verdünnt und stehen läßt. Man erhält so 2—3 mm große weiße, silberglänzende, federförmige Krystalle, die bereits bei 105° ihr HCl-Molekül wieder abgeben.

I. 0,1246 g gaben 0,0564 g AgCl.
II. 0,1160 g „ 0,0518 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	11,11	11,20	11,05 % .

Nitrat, $C_{16}H_{13}NSO_2.HNO_3$, analog dem Chlorhydrat bereitet, bildet es schneeweiße, lange kräftige Nadeln mit abgestumpften Enden. Es schmilzt bei 126° zu einer hellbraunen Masse zusammen. Bei 105° verliert es den größten Teil der Salpetersäure, den Rest bei 130°.

I. 0,2090 g gaben 14 ccm N bei 22° und 760,5 mm.
II. 0,2060 g „ 14,4 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N	8,09	7,81	8,07 % .

Sulfat, $C_{16}H_{13}NSO_2.H_2SO_4$. Es handelt sich um ein wasserfreies, saures Sulfat, das analog dem Sulfat der Toluolverbindung erhalten wird. Es bildet kleine weiße, kurze Nädelchen ohne bestimmten Schmelzpunkt. In Wasser ist es schwer, in konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Bei 150° zeigt es starke Zersetzung.

I. 0,1240 g gaben 0,1491 g $BaSO_4$ (nach Liebig).
II. 0,1354 g „ 0,1646 g $BaSO_4$ (nach Carius).

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Gesamt-S	16,80	16,52	16,70 % .

Oxalat, $C_{16}H_{13}NSO_2.(COOH)_2$, analog der Toluolverbindung gewonnen, bildet es mittelgroße, an den Ecken abgestumpfte Würfel, ist krystallwasserfrei, zersetzt sich bei höherer Temperatur.

0,2215 g gaben 0,4689 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,91	57,74 %
H	4,02	4,14 „ .

Platinsalz, $(C_{16}H_{13}NSO_2)_2H_2PtCl_6$, gibt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, dünne orangegelbe, wasserfreie Nädelchen.

0,2206 g gaben 0,3169 g CO_2, 0,0565 g H_2O und 0,0444 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,34	39,18 %
H	2,87	2,86 „
Pt	19,99	20,12 „ .

Goldsalz, $C_{16}H_{13}NSO_2.HAuCl_4$, in salzsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung bereitet, gibt es beim längeren Stehen einen orangegelben, feinkrystallinischen Niederschlag. Es schmilzt bei 186° unter Zersetzung, ist in Alkohol leicht, in Wasser und Salzsäure schwer löslich.

I. 0,2532 g gaben 0,0796 g Au.
II. 0,2010 g „ 0,0634 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Au	31,64	31,36	31,54 % .

Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{13}NSO_2 . HCl)_2 HgCl_2$, kleine weiße, bei 95° schmelzende Nadeln.

0,1730 g gaben 0,0440 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	22,03	21,92 % .

Zinnchlorürdoppelsalz, $(C_{16}H_{13}NSO_2.HCl)_2SnCl_2$, kleine weiße, silberglänzende Nadeln, die sich bei 240° dunkel färben und bei 245° schmelzen.

0,1434 g gaben 0,0260 g SnO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	14,35	14,29 % .

Benzalverbindung des β-Benzolsulfonchinaldins, $C_{23}H_{17}NSO_2$. Man erhitzt äquivalente Mengen von Base und Benzaldehyd unter Zusatz von Chlorzink 4—5 Stunden auf 140—150°, behandelt die Schmelze mit Wasser und löst den Rückstand mit Alkohol und etwas rauchender Salzsäure in der Wärme. Die heiß filtrierte Lösung scheidet das gelbe krystallinische Chlorhydrat ab. Aus diesem gewinnt man durch Digestion mit Ammoniak und Krystallisieren aus Alkohol die freie Benzalverbindung, die unter dem Mikroskop

in Form von dünnen spitzen Nadeln erscheint. Sie schmilzt bei 195°, ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol nach längerem Erhitzen löslich.

0,1835 g gaben 0,4959 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,36	73,72 %
H	4,59	4,79 „ .

Chlorhydrat, $C_{23}H_{17}NSO_2.HCl$, schöne gelbe, an beiden Enden zugespitzte Nadeln, die bei 198° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich sind.

I. 0,2146 g gaben 0,0722 g AgCl.
II. 0,2540 g „ 0,0885 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,65	8,32	8,62 % .

Äthylidenverbindung des β-Benzolsulfonchinaldins, $C_{18}H_{15}NSO_2$, aus Paraldehyd und der Base in Gegenwart von etwas Chlorzink beim 2—3stündigen Erhitzen auf 150° erhalten. Über das Chlorhydrat gereinigt, bildet die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Verbindung kleine würfelförmige bei 154° schmelzende Krystalle.

0,2150 g gaben 0,5496 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,90	69,73 %
H	4,85	5,01 „ .

Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}NSO_2.HCl$, kleine rotbraune, würfelförmige Krystalle, aus salzsaurer Lösung.

0,1853 g gaben 0,0779 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,26	10,40 % .

Oxydationsversuch mit der Äthylidenverbindung. Als Oxydationsmittel wurde konzentrierte Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur angewandt. Bildung von Stickoxyden trat nicht ein. Als auf freiem Feuer erhitzt wurde, erfolgte eine solche, aber es gelang nicht, bei Aufarbeitung eine organische Säure zu fassen.

Oxydationsversuch mit dem β-Benzolsulfonchinaldin. Dieselbe erfolgte in schwefelsaurer Lösung mit

Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur. Man mußte bei dieser Versuchsanordnung mit einer eventuellen Zerstörung des Benzolkerns rechnen, die zu einer mehrbasischen Säure eines Pyridinderivates hätte führen können. Aber auch dieser Versuch lieferte außer nicht angegriffener Base keine wesentlichen Mengen eines Oxydationsproduktes.

β-Benzolsulfonchinophtalon, $C_{24}H_{15}NSO_4$, aus Base und Phtalsäureanhydrid unter Zugabe von wenig Chlorzink bei 160° erhalten. Nach dem Auskochen der braunen Masse mit Wasser löst man das Reaktionsprodukt in mit wenig Wasser verdünntem Alkohol, aus dem es sich kleinkrystallinisch und von orangegelber Farbe abscheidet. Aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisiert, liefert es hellgelbe, kleine dünne, an beiden Enden zugespitzte Nadeln vom Schmp. 140°.

0,1824 g gaben 0,4646 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,73	69,49 %
H	3,63	3,86 „ .

Jodmethylat des β-Benzolsulfonchinaldins, $C_{17}H_{16}NSO_2J$, analog der Toluolverbindung gewonnen. Gelbe bis hellbraune, an beiden Enden abgestumpfte prismatische Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 135°.

0,1853 g gaben 0,1019 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,86	29,71 %.

Chlormethylat, $C_{17}H_{16}NSO_2Cl$, aus der wäßrig alkoholischen Lösung des Jodmethylats beim Digerieren mit AgCl in der Wärme erhalten. Prächtig ausgebildete, weiße, dünne lange, an beiden Enden abgestumpfte Nadeln vom Schmp. 149°.

0,1860 g gaben 0,0808 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,63	10,74 %.

Ein Versuch, aus dem Jodmethylat in alkoholischer mit etwas Wasser versetzter Lösung durch Digestion mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes die Methylammoniumbase darzustellen, um mit dieser den Hofmannschen Abbau zu versuchen, gab neben einem geringen Silberspiegel ein vollständig neutral reagierendes Filtrat, aus dem die Chinaldin-

base zurückerhalten wurde. Wenn also die Methylammoniumbase als Zwischenprodukt aufgetreten sein sollte, so ist sie in das Benzolsulfonchinaldin und Methylalkohol zerfallen.

Um festzustellen, ob eine größere Belastung des Arylsulfonradikals irgend welchen Einfluß auf den Chinolinringschluß hat, sind noch weitere Versuche mit dem p-Chlorbenzolsulfonaceton und dem β-Naphtalinsulfonaceton ausgeführt worden.

Nach den bisher gemachten und in der Literatur niedergelegten Erfahrungen wird die Kondensation um so träger, je größer das Molekül des zur Synthese angewandten Ketons ist. So hat O. Stark (a. a. O.) gezeigt, daß o-Amidobenzaldehyd mit Acetylaceton in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin beim 5 stündigen Erhitzen ein Chinolinderivat mit 92% Ausbeute, Benzoylaceton ein solches mit 79% Ausbeute erst nach 48 stündigem Erhitzen liefert, während der gleiche Aldehyd sich mit Dibenzoylmethan erst beim Erhitzen auf 200° im Rohr umsetzt.

Wie nachstehender Versuch lehrt, ist der weitere Eintritt eines Chloratoms in das Phenylradikal des Benzolsulfonacetons für den Chinolinringschluß nicht weiter störend.

Das als Ausgangsmaterial für diesen Versuch dienende p-Chlorbenzolsulfonaceton, $ClC_6H_4SO_2CH_2COCH_3$ wurde durch Erhitzen von β-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium mit Chloraceton erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in gelblichweißen, bei 83° schmelzenden Krystallnadeln.

β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldin,

$$C_{16}H_{12}NSO_2Cl = C_6H_4\begin{cases} CH:C(SO_2C_6H_4Cl) \\ | \\ N:C.CH_3 \end{cases},$$

aus jenem Keton und o-Amidobenzaldehyd beim 3—4 stündigen Erhitzen in wäßrig alkoholischer, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzter Lösung gewonnen, bildet es rein weiße, seidenglänzende, lange, dünne, an beiden Enden abgestumpfte Nadeln vom Schmp. 155°. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

I. 0,1717 g gaben 0,3814 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
II. 0,1560 g „ 0,3454 g CO_2 „ 0,0546 g H_2O.
III. 0,2060 g „ 0,4570 g CO_2 „ 0,0707 g H_2O.
IV. 0,2605 g „ 10,5 ccm N bei 22° und 753 mm.
V. 0,2043 g „ 0,1502 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	60,49	60,60	60,41	60,53	—	— %
H	3,75	3,90	3,92	3,84	—	— „
N	4,41	—	—	—	4,62	— „
S	10,10	—	—	—	—	10,11 „.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.HCl$. Die Base ist in Salzsäure bedeutend schwerer löslich als die früher beschriebene Chinaldinbase. Zur Darstellung des Chlorhydrates löst man sie unter starkem Erhitzen in konzentrierter Salzsäure auf und läßt die heiß filtrierte Lösung abkühlen. Das Chlorhydrat bildet weiße, dünne Nadeln, die sich bei 185° bräunen und bei 200° unter Blasenbildung schmelzen. Das Salz ist frei von Krystallwasser, die Salzsäure ist fester gebunden als bei den Chlorhydraten der beiden oben beschriebenen Chinaldinbasen, denn es erfolgt bei 105° keine Gewichtsabnahme. Durch Digerieren mit Ammoniak kann man den Chlorgehalt der Salzsäure feststellen, wenn man die ammoniakalische Digestion nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat fällt. Das Gesamtchlor wurde nach Carius bestimmt.

I. 0,2156 g gaben 0,1752 g AgCl (Gesamt-Cl).
II. 0,1865 g „ 0,0758 g AgCl (Cl von HCl).

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-Cl	20,03	20,11	— %
Cl der HCl	10,01	—	10,05 „.

Nitrat, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.HNO_3$. Man löst die Base mit konzentrierter Salpetersäure unter starkem Erhitzen und verdünnt die entstandene Lösung mit etwas heißem Wasser. Feinkrystallinischer Niederschlag, der aus langen dünnen, an beiden Enden abgestumpften Nadeln besteht. Das Salz schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 132°. Die Haftfestigkeit der Säure ist hier viel geringer als bei dem Chlorhydrat und den früher beschriebenen Nitraten, da bei 105° fast die gesamte Säure abgespalten wird.

I. 0,2101 g gaben 13 ccm N bei 24° und 760,5 mm.
II. 0,2250 g „ 14,5 ccm N bei 22° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	7,36	7,11	7,46 %.

Sulfat, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.H_2SO_4$. 0,5 g Base wurden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angerieben, das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, das Anreiben und Abdampfen wiederholt, und schließlich das gebildete Sulfat durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Versetzt man die so erhaltene klare Lösung mit wenig heißem Wasser, so scheiden sich nach einigem Stehen lange dünne, weiße Nadeln ab.

I. 0,1852 g gaben 0,2091 g $BaSO_4$.
II. 0,1546 g „ 0,1731 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Gesamt-S	15,43	15,51	15,38 %.

Oxalat, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl(COOH)_2$. Man erhitzt die Base mit einer gesättigten wäßrigen Oxalsäurelösung $^1/_2$ Stunde, bis Lösung eingetreten, und verdünnt die erhaltene klare Lösung mit wenig heißem Wasser. Kurze abgestumpfte Nadeln, die bei 105° keinen merklichen Gewichtsverlust zeigen.

0,1875 g gaben 0,3659 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,01	53,24 %
H	3,43	3,70 „ .

Platinsalz, $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$, entsteht, wenn man die heiße Lösung des Chlorhydrats mit $PtCl_4$ versetzt. Orangegelbe, dünne, spitze Nadeln aus alkoholischer Salzsäure.

0,1650 g gaben 0,0309 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,68	18,75 %.

Goldsalz, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.HAuCl_4$. In analoger Weise wie das Pt-Salz erhalten. Gelbe, kurze, bei 180° schmelzende Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure.

0,1858 g gaben 0,0555 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	29,99	29,87 %.

Quecksilberchloridsalz, $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl.HCl)_2HgCl_2$, direkt krystallinisch beim Fällen aus heißer Lösung gewonnen. Kleine weiße Nadeln, Schmp. 195—198°.

0,1925 g gaben 0,0454 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,48	20,33 %.

Zinnchlorürsalz, $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl.HCl)_2SnCl_2$. Nach Zusatz von $SnCl_2$ verdünnt man mit etwas heißem Wasser und setzt einige Tropfen Alkohol zu. Silberglänzende, weiße, dünne Nadeln, die bei 235° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

0,1586 g gaben 0,0268 g SnO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,22	13,30 %.

Benzalverbindung, $C_{23}H_{16}NSO_2Cl$. Darstellung analog den oben beschriebenen Benzalverbindungen. Über das Chlorhydrat gereinigt. Die Benzalverbindung erhält man aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, als schmutzig gelbgrünes Pulver, das aus feinen Nadeln besteht. Schmp. 200°.

I. 0,1738 g gaben 0,4344 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
II. 0,2210 g „ 0,5499 g CO_2 „ 0,0813 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,06	68,20	67,88 %
H	3,94	4,09	4,10 „.

Chlorhydrat, $C_{23}H_{16}NSO_2Cl.HCl$, feine, dünne, gelbe Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure, in Wasser sehr schwer löslich. Bestimmt wurde nur die der HCl entsprechende Chlormenge.

0,2056 g gaben 0,0660 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl der HCl	8,02	7,95 %.

Äthylidenverbindung, $C_{18}H_{14}NSO_2Cl$, analog den schon beschriebenen Äthylidenverbindungen bereitet und über das Chlorhydrat gereinigt. Feine, gelblichweiße Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 185°.

0,1965 g gaben 0,4531 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,88	62,91 %
H	4,07	4,23 „.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}NSO_2Cl.HCl$, hellbraune, warzenförmige Krystalle, die unter dem Mikroskope als hellgelbe Nadeln erscheinen.

0,1960 g gaben 0,0745 g AgCl (Cl der angelagerten HCl).

	Berechnet:	Gefunden:
Cl der HCl	9,33	9,41 %.

Oxydationsversuche, die mit dieser Äthylidenverbindung ausgeführt wurden, haben ein positives Ergebnis nicht ergeben.

β-p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon, $C_{24}H_{14}NSO_4Cl$. Citronengelbe, kleine, rhombische Krystalle, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 150°.

0,1797 g gaben 0,4235 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,36	64,29 %
H	3,12	3,34 „ .

Jodmethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.CH_3J$. Spitze, hellgelbe Nädelchen, aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist. Schmp. 150°. In Wasser unlöslich. Die Bestimmung des Chlors und Jods wurde nach der Methode von Baubigny und Chavannes ausgeführt, und zwar getrennt mit zwei verschiedenen Substanzmengen, da das Chlor bei dieser Methode zwar leicht eliminiert wurde, zur Zerstörung des jodhaltigen Rückstandes aber ein längeres Erhitzen erforderlich war.

I. 0,1544 g gaben 0,0491 g AgCl.
II. 0,2267 g „ 0,1163 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
J	27,64	—	27,73 %
Cl	7,71	7,87	— „ .

Chlormethylat, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.CH_3Cl$. Lange weiße, dünne Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 160°.

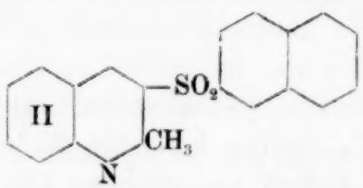
0,1754 g gaben 0,1375 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Gesamt-Cl	19,27	19,39 %.

Bei der Darstellung des für das folgende Chinaldinderivat nötigen β-Naphtalinsulfonacetons wurde nach J. Tröger und

und F. Bolm[1]) verfahren. Nur insofern sind wir von dieser Methode abgewichen, als wir das β-naphtalinsulfinsaure Natrium durch Schwefelentziehung aus dem β-naphtalinthiosulfonsauren Natrium mit Cyankaliumlösung bereiteten. Wir haben also das sulfinsaure Salz nicht aus dem Chlorid mit Zinkstaub in alkoholischer Suspension bereitet, sondern das aus dem Chlorid mit K_2S-Lösung bereitete thiosulfonsaure Salz mit Cyankaliumlösung entschwefelt, dann die Sulfinsäure mit HCl frei gemacht, die frei werdende Blausäure weggesaugt und die nochmals in Soda gelöste und mit Salzsäure wieder gefällte Sulfinsäure schließlich mit Soda neutralisiert und eingedampft. Diese für das sulfinsaure Salz noch nicht benutzte Methode lieferte relativ rasch ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute.

β-(β)-Naphtalinsulfonchinaldin, $C_{20}H_{15}NSO_2$ (Formel II).



Wird aus dem bei 130° schmelzenden β-Naphtalinsulfonaceton, $C_{10}H_7SO_2CH_2COCH_3$, mit o-Amidobenzaldehyd in verdünnt oder rein alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natronlauge nach längerem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur erhalten. Man verdampft schließlich den Alkohol und krystallisiert den vorher mit kaltem Wasser behandelten Rückstand aus verdünntem Alkohol. So gewinnt man die Verbindung in prismatischen grauweißen, bei 160° schmelzenden Nadeln. In Wasser ist die Substanz unlöslich, in heißem Alkohol löslich. Von konzentrierten Säuren wird sie beim längeren Erhitzen gelöst. Scheinbar wird durch den am SO_2 hängenden Naphtalinrest die Basizität dieses Chinaldins etwas vermindert. Daß es aber zur Salzbildung noch befähigt ist, lehrt das unten erwähnte Platinsalz.

0,1826 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
O	72,10	72,27 %
H	4,54	4,37 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] **55**, 399 (1897).

Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$, analog den früheren Pt-Salzen bereitet. Hellorangefarbene, prismatische Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure. Schmp. 228° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0,1642 g gaben 0,0300 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,14	18,28 %.

β-Benzolsulfon-α-phenylchinolin, $C_{21}H_{15}NSO_2$, p-Toluolsulfon-α-phenylchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_2$ und p-Chlorbenzolsulfon-α-phenylchinolin, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl$, über deren Eigenschaften und Derivate in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll, entstehen als hochschmelzende Produkte, wenn man äquivalente Mengen von Benzol-, p-Toluol- oder p-Chlorbenzolsulfonacetophenon und p-Amidobenzaldehyd im Rohr ohne jedes Lösungsmittel und ohne jeden Katalysator auf etwa 200° erhitzt. Trotz der in α-Stellung des Chinolinkerns eingetretenen Phenylgruppe zeigen diese Verbindungen noch basischen Charakter.

Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II.[1])

Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens.

Von

B. M. Margosches und **Richard Baru.**

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der deutschen Technischen Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und Wachse werden die gesättigten Chlorkohlenwasserstoffe: Chloroform ($CHCl_3$) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Fettlösungsmittel verwendet.

Zum Lösen von Fetten und Wachsen bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung hat A. v. Hübl[2]) (1884) Chloroform empfohlen, und lange Zeit hindurch wurde hauptsächlich dieses Lösungsmittel hierfür verwendet. Durch Hinzufügen des Chloroforms beim Leerversuch werden eventuelle Verunreinigungen dieses Produktes, die Halogen addieren, bei der Ermittlung der Jodzahl ausgeschaltet. J. J. A. Wijs[3]), der im Jahre 1898 zur Jodzahlbestimmung eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig an Stelle der alkoholischen Jod–Quecksilberchloridlösung, der Hüblschen Lösung, vorgeschlagen hatte, greift zum Tetrachlorkohlenstoff, da Chloroform unter Umständen alkoholhaltig ist. L. E. Levi und E. V. Manuel[4]) haben Versuche mit Pentachloräthan vorgenommen, und man kann wohl für den gleichen Zweck auch das Tetrachloräthan heranziehen.

---

[1]) Vgl. B. M. Margosches, Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride I, Chem.-Ztg. **37**, 509 und 519 (1913).

[2]) A. v. Hübl, Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette, Dinglers polytechn. Journ. **253**, 281 (1884).

[3]) J. J. A. Wijs, Zur Jodadditionsmethode, Ber. **31**, 750 (1898); Derselbe, Die Jodzahlbestimmung mittels Jodmonochlorid–Eisessiglösung und die damit erzielten Ergebnisse, Z. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. **5**, 497 (1902).

[4]) Louis E. Levi u. E. V. Manuel, Die Jodzahl der Öle, Journ. of Americ. Leather Chemists Associat. **1908**, Collegium **1909**, 34; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 688.

Im Laufe der letzten Jahre bediente man sich bei der Hüblschen Jodzahlbestimmung neben dem Chloroform auch des Tetrachlorkohlenstoffs und bei der Durchführung der Wijsschen Methode des öfteren auch des Chloroforms.

K. Farnsteiner[1]) war es, der, anläßlich der Ausarbeitung einer Methode zur Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten, den theoretisch bedeutsamen Vorschlag gemacht hat, bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette Benzol als Lösungsmittel zu verwenden. Es empfiehlt sich natürlich, ein thiophenfreies Produkt zu nehmen.

Die Bestimmung des JCl-Additionsvermögens gibt bekanntlich nur dort quantitativ befriedigende Resultate, wo sich stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung finden[2]), und es erschien daher von Interesse, die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri-, Perchloräthylen, in denen negative Gruppen der Äthylenbindung benachbart sind, auf ihr Verhalten gegen Jodmonochlorid in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise zu untersuchen, da man ein eigenartiges Verhalten dieser ungesättigten Verbindungen voraussehen mußte.

Die genannten Chlorkohlenwasserstoffe der ungesättigten Reihe, in der Technik als „Di", „Tri" und „Per" bezeichnet, sind unentzündliche Flüssigkeiten und besitzen ein großes Lösungsvermögen für Fette, Harze u. dgl.[3]) Trichloräthylen ($CHCl:CCl_2$) findet wegen seines

[1]) K. Farnsteiner, Über die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Anteils der Fettsäuren, Z. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. **1**, 529 (1898).

[2]) Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. 1916. S. 935 Addition von Halogenen; S. 959 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung (insbesondere S. 961 bis 963 Addition von Chlorjod). Vgl. ferner A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1. Aufl. 1905, S. 33 (Die ungesättigte Bindung oder sogenannte Doppelbindung). 2. Aufl. 1909, S. 80. 3. Aufl. 1913, S. 69 (Der Affinitätswert der Lückenbindungen). A. Sonn in Houben-Weyls Methoden der organischen Chemie, 1. Band, Allgemeiner Teil 1921, S. 208, Ungesättigte Verbindungen (S. 209 Anlagerung von Chlorjod).

[3]) Ausführliche Mitteilungen über diese Chlorkohlenwasserstoffe siehe: M. Mugdan, Acetylenchloride in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 1 (1914), S. 142—150; E. Galitzenstein, Unbrennbare Lösungs- und Extraktionsmittel, Ergänzungswerk zu Muspratts enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. III. Chemische Technologie organischer Industriezweige, herausgegeben von A. Binz. Erster Halbband (1915), S. 327—340.

Siedepunktes (88°) Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel. Das käufliche Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$) ist nach W. Herz und W. Rathmann[1]) ein Gemisch von symmetrischem Dichloräthylen (CHCl : CHCl) (Sdp. 48,8°) und asymmetrischem Dichloräthylen ($CH_2:CCl_2$) (Sdp. 59,8°), und wird infolge seines niedrigen Siedepunktes (55°) als Ätherersatz empfohlen. Perchloräthylen ($CCl_2:CCl_2$) (Sdp. 119°) kommt wegen seiner geringeren Flüchtigkeit als Detachiermittel in Betracht.

Zur Durchführung der Halogenadditionsbestimmungen wurden die betreffenden Chlorkohlenwasserstoffe mittels einer Pipette aus den Vorratsgefäßen entnommen und das Gewicht auf Grund des ermittelten spezifischen Gewichts errechnet. Der Versuch wurde in der bei der Jodzahlbestimmung für „Leerversuche" üblichen Weise nach den Methoden von Hübl (s. o.), Wijs (s. o.), Hildt[2]) und nach der von uns vorgeschlagenen Modifikation des Aschmanschen Verfahrens[3]) durchgeführt.

Die Versuchsreihen mit Hüblscher bzw. Wijsscher Jodlösung wurden im Laufe des Jahres 1913 vorgenommen, während im laufenden Studienjahre Versuche mit den anderen „Jodlösungen" nachgetragen worden sind.[4]) Die Ergebnisse sind aus folgender Übersicht (Tabelle A) zu entnehmen.

---

[1]) W. Herz u. W. Rathmann, Chem.-Ztg. **37**, 621 (1913).

[2]) Eug. Hildt, Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode, Revue des produits chim. **21**, 254 (1918); vgl. auch A. Marshall, Die Jodzahl von Ölen, Journ. soc. chem. Ind. **19**, 213 (1900); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 1039.

[3]) B. M. Margosches u. Richard Baru, Über eine Modifikation der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman. Chem. Umschau **28**, 229 u. 245 (1921); vgl. C. Aschman, Zur Bestimmung der Jodzahl, Chem.-Ztg. **22**, 59 und 71 (1898) und B. M. Margosches u. Richard Baru, Orientierende Versuche über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman, Chem.-Ztg. **45**, 898 (1921).

[4]) Die für die Versuche erforderlichen Chloräthylene sind im Jahre 1913 vom Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg und von der Bosnischen Elektrizitäts-Akt.-Ges. in Wien, dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Direktoren Dr. M. Mugdan (Nürnberg) und Dr. H. Koller (Wien), dem einen von uns (M.) zur Verfügung gestellt worden.

A. Jodzahlleerversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel	Einwage in g	Verbr. ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Jodzahl gefunden
	1. Versuche mit Hübl-Lösung.			
„Jodlösung“ [1]) 20 ccm; Einwirkungsdauer 6 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	$CHCl_3$ (Kahlbaum)	15,008	0,10	0,008
	$CHCl_3$ (aus Chloral)	15,008	0,14	0,01
	C_2HCl_5	16,850	keiner	keine
	$C_2H_2Cl_4$	16,015	0,24	0,01
	„Di“	12,780	1,02	0,11
	„Tri“	14,710	0,14	0,01
	„Per“	16,240	1,17	0,09
	2. Versuche mit Wijs-Lösung.			
„Jodlösung“ 20 ccm; Einwirkungsdauer 2 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	$CHCl_3$ (Kahlbaum)	15,008	0,49	0,04
	$CHCl_3$ (aus Chloral)	15,008	0,80	0,06
	C_2HCl_5	16,850	0,46	0,03
	$C_2H_2Cl_4$	16,015	0,40	0,03
	„Di“	12,780	4,11	0,4
	„Tri“	14,710	0,54	0,06
	„Per“	16,240	2,07	0,21
	3. Versuche mit Hildt-Lösung.			
„Jodlösung“ 5 ccm; Einwirkungsdauer 2 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	„Di“	12,780	1,00	0,1
	„Tri“	14,710	0,92	0,08
	4. Versuche mit Aschman-Lösung, modifiziert von Margosches und Baru.			
„Jodlösung“ 10 ccm; Einwirkungsdauer 24 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	$CHCl_3$ (Kahlbaum)	15,008	0,23	0,02
	„Di“	12,780	0,60	0,06
	„Tri“	14,710	0,58	0,05

[1]) Der Titer der für die Durchführung der einzelnen Versuche verwendeten „Jodlösungen“ ist in den tabellarischen Übersichten A und B nicht verzeichnet.

Aus den in der Tabelle A verzeichneten Versuchsreihen ist zu entnehmen, daß Di-, Tri- und Perchloräthylen beim Behandeln mit „Jodlösungen“ in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Die in nicht nennenswertem Maße des öfteren eingetretenen Halogenadditionen standen in keinem Verhältnisse zu einer Sättigung der Doppelbindung des genannten Chlorkohlenwasserstoffs durch Jodmonochlorid und mußten auf dem Lösungsmittel beigemengte Verunreinigungen, vielleicht auch beim Lagern des Lösungsmittels entstandene Zersetzungsprodukte, zurückgeführt werden. Die theoretischen Jodzahlen sind sehr hohe: Dichloräthylen 261,8, Trichloräthylen 193,1 und Perchloräthylen 153,0.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse stehen in vollem Einklang mit den in den Arbeiten von J. U. Nef[1]), H. Ingle[2]) und Hugo Bauer[3]) aufgestellten Sätzen über die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen und bilden eine weitere Stütze für ihre Richtigkeit.

J. U. Nef hat bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß „bei ungesättigten Körpern die Natur und das Massengewicht der im Moleküle vorhandenen Radikale oder Elemente einen bedeutenden Einfluß auf die Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen ausüben“; eine Ansicht, die nach Hugo Bauer „sich immer mehr und mehr bestätigt“.

Eine mit unseren Versuchen in engerem Zusammenhange stehende Arbeit rührt von Harry Ingle[2]) her. Ingle fand, daß die Gegenwart aromatischer und negativer Gruppen, welche mit der Äthylenbindung ungesättigter Körper verbunden sind, die Anlagerungsfähigkeit von Jodmonochlorid vermindern, und zwar proportional dem negativen Charakter. Es verhindern schon schwach negative Gruppen die Absorption von Jodmonochlorid aus einer Lösung, welche Jodmonochlorid in schwacher Verbindung mit Chlorwasserstoff enthält (Hübl-Waller-Lösung); stark negative Gruppen verhindern die Absorption selbst aus Hübl- und Wijs-Lösung.

---

[1]) J. U. Nef, Über das zweiwertige Kohlenstoffatom (vierte Abhandlung). Die Chemie des Methylens. I. Über das Verhalten von ungesättigten Körpern, Ann. Chem. **298**, 202 (1897).

[2]) H. Ingle, Die Jodzahl ungesättigter organischer Verbindungen (Styrol, Zimtsäure, Benzalaceton, Tolan), Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 422 (1904); Chem. Zentralbl. **1904**, II, 504.

[3]) Siehe die Fußnoten 1 und 2 der nächsten Seite.

Im gleichen Jahre mit Ingle hat Hugo Bauer[1]) eine systematische Zusammenstellung derjenigen Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung ausgeführt, denen die Fähigkeit, Brom zu addieren, abgeht, und ist dabei zunächst zu dem Schlusse gekommen, daß die Bromadditionsfähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung eine Funktion der chemischen Konstitution der Verbindung ist.

Bauer fand nämlich allgemein, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird durch eine Anhäufung von C_6H_5, COOR, Br, Cl oder CN an den beiden Kohlenstoffatomen (Alkyl kann im Verein mit diesen Gruppen auch im gleichen Sinne wirken). So sei nur erwähnt, daß z. B. Stilben, $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$, Methylstilben, $C_6H_5.CCH_3:CH.C_6H_5$, und Bromstilben, $C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$, Brom addieren, beim Dibromstilben, $C_6H_5.CBr:CBr.C_6H_5$, dagegen keine Bromaddition stattfindet.

H. Bauer konnte auf Grund der gefundenen Tatsachen den Satz aufstellen, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist; ihre Wirkung ist um so stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Bei seinen weiteren Untersuchungen zeigte Bauer[2]), daß auch eine Anhäufung von Chloratomen die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert, so daß Tetrachloräthylen (Perchloräthylen) unter gewöhnlichen Umständen kein Brom addiert. Nach Bauer ist die Bromaddition ein reversibler Prozeß.

Das Verhalten der mehrfach chlorierten Chloräthylene steht somit, wie nochmals hervorgehoben werden soll, im vollen Einklange mit den in den genannten Arbeiten und Handbüchern (vgl. S. 217, Fußnote 2) festgelegten Tatsachen.[3])

Bei dem vor kurzem vorgenommenen nochmaligen eingehenden Sichten des Schrifttums gewannen wir die Überzeugung, daß man das Verhalten des Perchloräthylens gegen Jodmonochlorid mit Bestimmtheit hätte voraussagen können. Das Verhalten gegen Brom und Chlor ist aus der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von Hugo Bauer zu entnehmen, und das Verhalten gegen Jod ist in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie Bd. II, Erster Teil, S. 382, wonach Per-

[1]) Hugo Bauer, Zur Kenntnis der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom, Ber. **37**, 3317 (1904).

[2]) Hugo Bauer, Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung, dies. Journ. [2] **72**, 201 (1905); vgl. ferner K. Hugo Bauer, Über die Normierung der Jodzahl, Chem. Umschau **28**, 163 (1921).

[3]) Die Mitteilungen von Hugo Bauer beziehen sich zwar nicht auf eine Jodmonochloridaddition (wie die von Ingle), sondern auf Bromadditionen, sind aber im übertragenen Sinne heranzuziehen.

chloräthylen Jod mit roter Farbe löst, ohne davon verändert zu werden, verzeichnet. Wir hätten aber auch, wenn ähnliche Mitteilungen über Di- und Trichloräthylen vorgefunden worden wären, es nicht unterlassen, unsere Versuchsergebnisse bekannt zu geben, da sie uns auch vom analytischen Standpunkte von Bedeutung erscheinen. Über das Verhalten der Chloräthylene gegen die Hübl-, Wijs-, Hübl-Waller, Hildt- und Aschman-Jodlösungen konnten wir im Schrifttum keine Angaben finden.

Die vorliegende Untersuchung, die hauptsächlich analytischen Charakters ist, wurde nicht weiter ausgedehnt, es wurde nur das Verhalten der Chloräthylene, die technisch von einiger Bedeutung sind, geprüft. Eine organisch-chemische Studie müßte natürlich auch das Monochloräthylen, welches, dem Bauerschen Ergebnisse Rechnung tragend, ein anderes Verhalten zeigen dürfte, in den Kreis der Betrachtung ziehen.

* * *

Es lag nun auf Grund der obigen Versuchsergebnisse der Gedanke nahe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl anzuwenden.

Das angeführte Verhalten des Di-, Tri- und Perchloräthylens gegen die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden „Jodlösungen" bietet von vornherein nicht die Gewähr, daß die genannten Lösungsmittel sich auch bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung von Fetten indifferent verhalten werden, da mit dem Additionsprozeß zwischen ungesättigter Fettsäure bzw. ungesättigtem Glycerid und JCl auch eine Nebenreaktion des Chloräthylenderivates ausgelöst werden könnte.

Es wurde daher auch die Bestimmung der Jodzahl von Fetten nach v. Hübl, Hübl-Waller[1]), Wijs und Aschman

[1]) Waller, Über die Hüblsche Chlorjodadditionsmethode und Vorschläge zu deren Verbesserung, Chem.-Ztg. 19, 1786 (1895); die Ausführung der „Hübl-Wallermethode" siehe auch Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette 5. Aufl., 1918, S. 565, bzw. Marcusson in Ubbelohde-Goldschmidts Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette 1908, Bd. I, S. 211 ff.

— letztere in der von uns modifizierten Methode — unter Anwendung der ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe als Fettlösungsmittel durchgeführt. Zum Vergleiche sind auch Versuche mit verschiedenen gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen angegeben.

Die Ergebnisse sind in folgender tabellarischer Übersicht (Tabelle B.) verzeichnet.

B. Jodzahlbestimmungen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel.

	Fett, bzw. Fettsäure	Einwage in g	10 ccm Lösungsmittel	Verbr. ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Halogenüberschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jodzahl
	1. Versuche mit Hübl-Lösung.					
„Jodlösung“ [1] 20 ccm; Einwirkungsdauer 6 Std.	Ölsäure	0,1602	CCl_4	11,34	67	89,85
	„	0,1436	„Di“	10,21	70	90,25
	„	0,1474	„Tri“	10,42	70	89,75
	Sesamöl	0,1625	CCl_4	13,69	61	107,1
	„	0,1613	„Di“	13,71	61	107,9
	„	0,1735	„Tri“	14,70	58	107,6
	Nigeröl	0,1573	CCl_4	16,14	54	130,3
	„	0,1733	„Di“	17,79	49	130,3
	„	0,1398	„Tri“	14,41	59	130,9
	2. Versuche mit Hübl-Waller-Lösung.					
„Jodlösung“ 20 ccm; Einwirkungsdauer 18 Std.	Rüböl	0,1873	CCl_4	10,87	86	100,5
	„	0,1552	„Di“	12,42	84	101,6
	Sesamöl	0,1440	CCl_4	11,92	84	105,1
	„	0,1660	„Di“	14,20	81	108,6
	Nigeröl	0,1516	CCl_4	14,75	81	123,5
	„	0,1634	„Di“	16,08	79	124,9
	Sojabohnenöl	0,1549	CCl_4	15,55	80	127,4
		0,1663	„Di“	16,89	78	128,9
	Hanföl	0,1608	CCl_4	17,69	77	139,7
	„	0,1612	„Di“	18,86	77	142,4

[1]) Vgl. Fußnote 1 der vorhergehenden tabellarischen Übersicht (A.).

	Fett, bzw. Fettsäure	Einwage in g	10 ccm Lösungsmittel	Verbr. ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$	Halogenüberschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jodzahl
3. Versuche mit Wijs-Lösung.						
„Jodlösung" 20 ccm; Einwirkungsdauer 2 Std.	Ricinusöl	0,1775	CCl_4	12,11	69	86,6
	„	0,1782	„Di"	11,99	69	86,3
	„	0,1772	„Tri"	12,00	69	86,0
	Sesamöl	0,1045	CCl_4	9,04	77	109,8
	„	0,1114	„Di"	9,77	75	111,3
	„	0,1267	„Tri"	10,86	72	108,8
	Nigeröl	0,1087	CCl_4	11,43	71	133,5
	„	0,1120	„Di"	11,90	70	134,9
	„	0,1094	„Tri"	11,60	70	134,6
4. Versuche mit Aschman-Lösung, modifiziert von Margosches und Baru.						
„Jodlösung" 10 ccm; Einwirkungsdauer 24 Std.	Ricinusöl	0,1783	CCl_4	12,12	71	86,3
	„	0,1759	„Di"	11,97	69	86,4
	„	0,1708	„Tri"	11,60	70	86,2
	Leberöl	0,1068	CCl_4	12,43	67	147,8
	„	0,1090	„Di"	12,54	67	146,1
	„	0,1069	„Tri"	12,34	67	146,6

Aus den Versuchsdaten der Tabelle B ist wohl zu entnehmen, daß bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette auch die Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel benutzt werden könnten.[1])

Unsere Vermutung, daß trotz Inaktivität des ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffs beim Leerversuch, bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung eine Nebenreaktion sich abspielen könnte, hat sich in einem Falle, nämlich bei der Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, nach Hildt (bzw. Marshall), als zutreffend erwiesen.

[1]) Bei der „Jodzahl" ist die zweite Dezimale wertlos, die erste unsicher [vgl. Fahrion, Chem. Umschau 26, 115 (1919)], es kann daher trotz nicht genügender Übereinstimmung mancher Jodzahlen der Tabelle B jener Schluß gezogen werden.

Wie wir an anderer Stelle mitgeteilt haben[1]) ist die Methode von Hildt bzw. von Marshall unter anderem auch wegen der bei der Versuchsdurchführung eintretenden Halogensubstitution praktisch bedeutungslos, und deswegen sind die Versuchsergebnisse nicht angeführt.

Die Leerversuche mit Hildtscher Lösung (vgl. Tabelle A 3) ergaben, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe unter den bekannten Versuchsbedingungen von dieser Lösung nicht angegriffen werden. Da die Hildtsche Lösung bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung der Fette — unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Fettlösungsmittel — nicht nur additiv, sondern auch substitutiv wirkt, so waren bei Anwendung des Di- und Trichloräthylens richtige Jodzahlen nicht zu erwarten. Auffallend war nur, daß die Zahlen im vorliegenden Falle meistens niedriger ausfielen als bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff, was wohl auf intermediär sich abspielende Reaktionen unter Mitwirkung des sich bei der Substitution abspaltenden Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist. Ölsäure gab mit Hildt-Lösung bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 101,1, von Trichloräthylen 82,9, Ricinusöl 121,0 und 84,3 und Sesamöl bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 124,7 und von Dichloräthylen 102,1. Es wurden allerdings bei Hildt-Versuchen manchmal auch höhere Werte mit den Chloräthylenen erhalten. So hat bei einem Versuch mit Dichloräthylen die oben bereits verzeichnete Ölsäure die Jodzahl 110,9 (mit CCl_4 101,1) ergeben. Da die Hildt-Lösung analytisch bedeutungslos ist, haben wir das Verhalten nicht näher untersucht.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Es wurde festgestellt, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe symmetrisches und asymmetrisches Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen beim Behandeln mit Hübl-, Wijs- oder anderen „Jodlösungen", die Jodmonochlorid als wirksames Agens enthalten, in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Dieser Befund bildet einen Beitrag zur Kenntnis des Sättigungscharakters der genannten Chloräthylene,

---

[1]) Vgl. B. M. Margosches und Richard Baru, Studien über Vorschläge zur Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, Z. f. angew. Chemie 34, 454 (1921). Vgl. auch S. 218, Fußnote 2.

— allgemein zur Kenntnis der Natur der Lückenbindung — und eine weitere Stütze für die von J. U. Nef (1897), H. Ingle (1904), Hugo Bauer (1904) u. a. aufgestellten Sätze, betreffend die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen.

Von dem festgestellten Verhalten könnte durch Anwendung von Di-, Tri- oder Perchloräthylen als Fettlösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl praktisch Gebrauch gemacht werden.

Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Von

Arthur Kötz.

(Dritte Abhandlung.) [1])

Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren.

Von

A. Kötz und **H. Rathert.**

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Nach den Bildungsweisen für die Ketene sind Halogenketene ($CHhlg:CO$, $Chlg_2:CO$) oder solche Abkömmlinge, die durch Addition an das Carbonyl entstanden gedacht werden können, bisher nicht erhalten worden.

Beobachtungen über die Bildung des Dichlorbrenztraubensäurenitrils bzw. des Dichlorbrenztraubensäureesters aus Trichlormilchsäurenitril bzw. -ester

$$CCl_3.CH(OH)CN \rightarrow CCl_2:C(OH).CN \rightleftarrows CCl_2H.CO.CN$$
$$CCl_3.CH(CH)COOR \rightarrow CCl_2:C(OH).COOR \rightleftarrows CCl_2H.CO.COOR$$

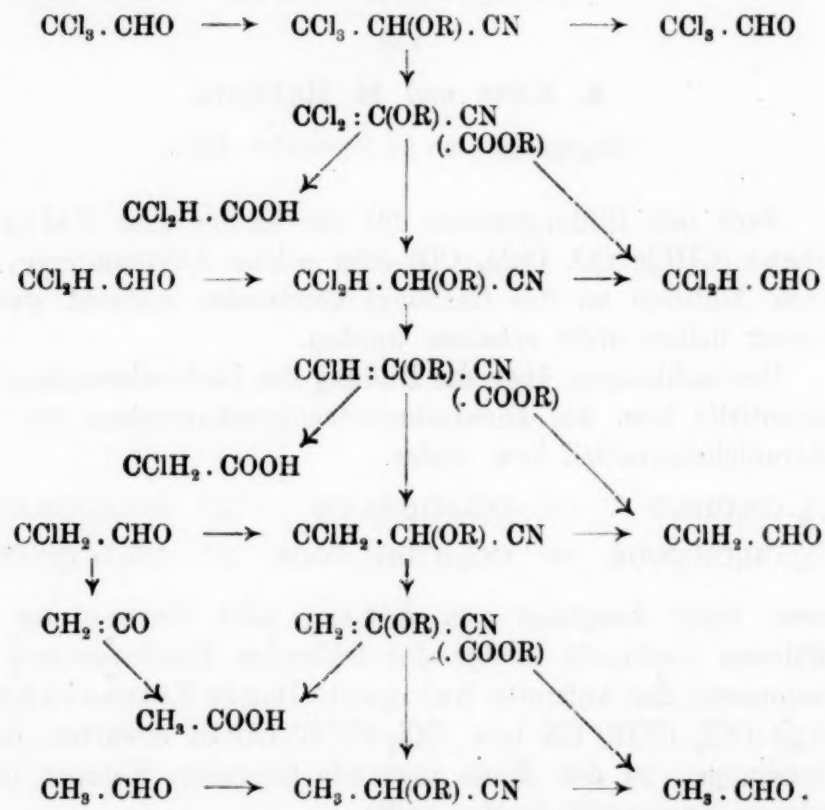
lassen beim Ausgehen von Äthern oder Estern der angeführten Carbinole infolge der fehlenden Erscheinungen der Tautomerie das Auftreten halogenhaltiger Ketenabkömmlinge $CCl_2:C(OR).CN$ bzw. $CCl_2:C(OR).COOR$ erwarten, deren Beziehungen zu den ihnen zugrunde liegenden Ketenen unter anderem untersucht werden sollte.

Das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens $CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN$ (I) und der β-Dichlor-α-oxäthylacrylsäureester (II) $CCl_2:C(OC_2H_5).COOC_2H_5$ wurden dargestellt und damit der

[1]) Erste Abhandlung: Dies. Journ. [2] 88, 531 (1913). Zweite Abhandlung: Dies. Journ. [2] 90, 297 (1914).

Weg zur Gewinnung der entsprechenden monohalogen- und halogenfreien Verbindungen erschlossen.

Für die Ausgangsstoffe dazu, die Ester bzw. Äther der Carbinole: Dichlor- und Monochlormilchsäurenitril bzw. deren Ester, wurde eine neue Bildungsweise in der Reduktion der beiden ungesättigten Stoffe I und II zu Dichlormethyl-cyanacetylcarbinol, $CCl_2H.CH(O.CO.CH_3).CN$, und Dichlormethylcarboxäthyl-äthylcarbinol, $CCl_2H.CH(OC_2H_5).COOC_2H_5$, gefunden, von denen aus durch Chlorwasserstoffabspaltung und Wasserstoffaddition mittels Abbau und Aufbau der Weg bis zu halogenfreien Keten- und α-Ketoncarbonsäurederivaten führt:



Der Verlauf der Untersuchungen zeigte, daß die Acetylcyanhydrine der Ketene sich über α-Ketonsäurenitrile in Säuren und Cyanwasserstoff überführen lassen:

$$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN + HOH \longrightarrow CH_3.COOH + CCl_2:C(OH).CN$$
$$\longrightarrow CCl_2H.CO.CN \xrightarrow{H_2O} CCl_2H.COOH + HCN.$$

Da die Acetylcyanhydrine der Aldehyde, wie bereits bekannt ist, sich über die α-Oxycarbonsäuren in Aldehyde und Ameisensäure zerlegen lassen:

$$CCl_2H.CH(O.CO.CH_3).CN \xrightarrow{3H_2O} CCl_2H.CH(OH).COOH + CH_3.COOH + NH_3$$

und

$$CCl_2H.CH(OH).COOH \longrightarrow CCl_2H.CHO + HCOOH,$$

ist es möglich, von höher halogenierten Aldehyden durch Ab- und Aufbau zu niedriger halogenierten Aldehyden bzw. halogenfreien Aldehyden und zu den diesen entsprechenden Säuren bzw. ihren Derivaten zu gelangen.

Freie Ketone wurden bei den Umsetzungen der Acetylcyanhydrine nicht erhalten. Ihre Bildung wurde erwartet — da nach Staudinger Additionen an das Carbonyl der Ketene nicht beobachtet sind —, als z. B. das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens mit 1 Mol. einer Base wie Anilin in Reaktion gebracht wurde:

$$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN + 1\,C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH_3 + CCl_2:C(OH).CN \longrightarrow CCl_2:CO + HCN.$$

Es bildete sich neben dem Acetanilid und Cyanwasserstoff das Dichloracetanilid, das entweder aus Dichlorketen + Anilin durch Addition oder aus dem Dichlorketencyanhydrin bzw. seinen Tautomeren, dem Dichlorbrenztraubensäurenitril unter Entwicklung von Cyanwasserstoff entsteht:

$$CCl_2:C(OH).CN \rightleftarrows CCl_2H.CO.CN + C_6H_5NH_2 \longrightarrow CHCl_2.CO.NHC_6H_5 + HCN.$$

Außer mit Wasser, Alkohol, Anilin, d. h. Stoffen, die sowohl die Acetylgruppe abspalten, wie sich an die doppelte Bindung anlagern, bzw. mit dem Dichlorbrenztraubensäurenitril umsetzen können, wurden Stoffe, wie Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff, die nur auf die doppelte Bindung einwirken können, auf ihr Verhalten dem Acetylcyanhydrin des Dichlorketens gegenüber herangezogen.

Die Chlorwasserstoffaddition führte nicht zu dem Acetyltrichloracetaldehydcyanhydrin, sondern zu dem isomeren Chlor-acetylcyanhydrin des Dichloracetaldehyds:

$$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN + HCl \longrightarrow CCl_2H.CCl(O.CO.CH_3).CN.$$

Der Verlauf der Chlorwasserstoffanlagerung ließ erwarten, daß sich Cyanwasserstoff in demselben Sinne anlagern, und dadurch Dichlormethyl-acetyl-tartronsäurenitril gebildet würde:

$$CCl_2H.C(O.CO.CH_3).(CN)_2.$$

Eine Umsetzung genannter Art wäre eine experimentelle Stütze für die Annahme des Verlaufs der Polymerisation der Säurecyanide der Fettreihe zu Tartronsäurenitrilen:

$$2\,CH_3.CO.CN \longrightarrow CH_3.C(O.CO.CH_3)(CN)_2:$$
$$CH_3.CO.CN \longrightarrow CH_2:CO + HCN$$
$$CH_3.CO.CN + HCN \longrightarrow CH_3.C(OH).(CN)_2 + CH_2:CO$$
$$CH_3.C(O.CO.CH_3)(CN)_2;$$

oder:

$$CH_3.CO.CN \longrightarrow CH_2:C(OH).CN$$
$$CH_2:C(OH).CN + CH_2:CO \longrightarrow CH_2:C(O.CO.CH_3).CN \xrightarrow{+HCN}$$
$$CH_3.C(O.CO.CH_3).(CN)_2.$$

Die bisher von uns angestellten Versuche zur Addition von Cyanwasserstoff an $CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN$ führten nicht zu seiner Aufnahme; damit steht die Beobachtung Staudingers, daß Diphenylketen keinen Cyanwasserstoff addiert, im Einklang.

Die Erfolge der Bildung von Dichlorketenabkömmlingen durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Chloralcyanhydrin und Trichlormilchsäure und ihren Derivaten, Verbindungen, bei denen das für die Halogenwasserstoffbildung in Frage kommende Wasserstoffatom unter dem Einfluß einer reaktivierenden Gruppe steht, ermutigte zur Wiederholung von Versuchen, die Halogenwasserstoffabspaltung an Stoffen vorzunehmen, in denen das Wasserstoffatom nicht durch Gruppen genannter Art beeinflußt ist.

Kötz und Otto[1]) versuchten, aus Chloral mit schwachen und starken Basen unter den verschiedensten Bedingungen Chlorwasserstoff abzuspalten, jedoch ohne Erfolg. Das gleiche Resultat erzielte Staudinger bei Versuchen mit Bromal. Da Halogen am Kohlenstoff reaktionsfähiger ist in Gesellschaft von Wasserstoff anstatt anderer Halogenatome, und bromierte Stoffe sich leichter als chlorierte umsetzen, wählten

[1]) Diss. Göttingen 1912, S. 6.

wir für unsere Versuche den Monobromacetaldehyd und erschlossen durch Isolierung des Diketocyclobutans $\begin{matrix} CH_2—CO \\ | \quad | \\ CO—CH_2 \end{matrix}$, des Dimeren des Ketens $CH_2=CO$, einen neuen Weg für die Bildung der Ketene.

Experimenteller Teil.

Dichlorketenacetylcyanhydrin → β-Dichlor-α-acetyloxyacrylsäureamid,

$$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN \longrightarrow CCl_2:C(O.CO.CH_3).CO.NH_2.$$

Die Darstellung geschah in einer von Pinner und Fuchs[1]) für die Bildung des Acetyltrichlormilchsäureamids angegebenen Weise:

2 g des frisch destillierten Dichlorketenacetylcyanhydrins[2]) wurden in 3 g Eisessig gelöst und langsam mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Erhebliche Wärmeentwicklung bedingte Kühlung. Nach dreitägigem Stehen hatte sich die Masse in ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl verwandelt. Das Öl wurde mit Wasser versetzt, in dem es sich leicht löste, und die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat schieden sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nadelförmige Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 122—123° schmolzen.

0,1954 g gaben 0,2165 g CO_2 und 0,04086 g H_2O.
0,2174 g „ 0,3136 g AgCl.
0,2821 g „ 17,1 ccm N_2 bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_5H_5O_3NCl_2$:		Gefunden:
C	30,30	30,21 %
H	2,55	2,34 „
Cl	35,82	35,68 „
N	7,07	7,14 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Wasser → Dichloressigsäure + Essigsäure + Blausäure,

$$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN + 2H_2O \longrightarrow CCl_2H.COOH + CH_3.COOH + HCN.$$

5 g wurden mit 10 ccm Wasser in einem Rundkolben versetzt. Da der Stoff in der Kälte als ölige Flüssigkeit am

[1]) Ber. **10**, 1060 (1877). [2]) Kötz, dies. Journ. [2] **90**, 306 (1914).

Boden blieb und nur ein schwacher Geruch von Blausäure auftrat, wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Öl ging in Lösung unter schwacher Gelbfärbung; lebhafte Blausäureentwicklung trat auf. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach zweimaligem Destillieren konnte eine Fraktion bei 116—118°, eine zweite bei 186–188° aufgefangen werden. Die erste erwies sich als Essigsäure, die Analyse der zweiten ergab Werte für Dichloressigsäure.

0,1843 g gaben 0,1271 g CO_2 und 0,0259 g H_2O.
0,2023 g „ 0,4529 g AgCl.

Berechnet für $C_2H_2O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	18,69	18,80 %
H	1,57	1,75 „
Cl	55,25	55,38 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Alkohol → Dichloressigester + Essigester + Blausäure,

$$CCl_2{:}C(O.CO.CH_3).CN + 2C_2H_5OH \longrightarrow CCl_2H.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 + HCN.$$

5 g wurden mit der doppelt molekularen Menge (2,6 g) Äthylalkohol, der vorher über Ätzkalk destilliert war, im Bombenrohr eingeschlossen. Beim Schütteln vermischten sich die beiden Schichten ohne äußerlich erkennbare Reaktion und ohne Wärmeentwicklung. Die Bombe wurde allmählich auf 150° erwärmt und $1^1/_2$ Stunden lang auf dieser Temperatur gelassen. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Blausäuregeruch. Zur Entfernung der Blausäure wurde die schwach braun gefärbte Flüssigkeit auf 35° erwärmt. Die Destillate von 77—78° und 156—158° erwiesen sich als Essigester und Dichloressigester.

0,1842 g gaben 0,2068 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6O_2CCl_2$:		Gefunden:
C	30,57	30,62 %
H	3,78	3,81 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 1 Mol. Anilin → Dichloracetanilid + Acetanilid + Dichloressigsäure + Blausäure.

Zu 3 g wurde unter Kühlung mit Leitungswasser langsam und unter dauerndem Umschütteln die äquimolekulare Menge

(1,53 g) frisch destillierten Anilins zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich, färbte sich allmählich gelb, zum Schlusse rot, und nach 20 Minuten war der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weißgelben Krystallmasse erstarrt. Gleichzeitig trat Blausäuregeruch auf. Nach einer $^1/_2$ Stunde wurden 20 ccm Wasser zugegeben und kurz zum Sieden erhitzt, wobei alles bis auf eine geringe Menge gelblichen Oles unter Auftreten von Blausäuregeruch in Lösung ging. Auß der heiß filtrierten wäßrigen Lösung schieden sich beim Abkühlen weiße Krystallblättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 111° schmolzen und reines Acetanilid darstellten.

0,0728 g gaben 0,1901 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

Berechnet für C_8H_9ON:		Gefunden:
C	71,11	71,22 %
H	6,72	6,66 „ .

In der wäßrigen Lösung wurde Dichloressigsäure als Natriumsalz und Silbersalz nachgewiesen.

Das oben erwähnte gelbliche Öl krystallisierte nach dem Erkalten. Die Krystalle lösten sich in Natronlauge und konnten daraus mittels Schwefelsäure wieder ausgefällt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Stoff durch seinen Schmp. 116—117° als Dichloracetanilid erkannt.

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 2 Mol. Anilin → Dichloracetanilid + Acetanilid + Blausäure.

$$CCl_2{:}C(O.CO.CH_3).CN + 2\,C_6H_5NH_2 \longrightarrow CCl_2H.CO.NH.C_6H_5 + CH_3.CO.NH.C_6H_5 + HCN.$$

Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden zu 3 g die doppelt molekulare Menge frisch destillierten Anilins zufließen gelassen. Die Reaktion verlief zuerst genau wie im vorhergehenden Versuch, jedoch später mit viel größerer Wärme- und stürmischer Blausäureentwicklung. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer gelben Masse erstarrt, an deren Oberfläche sich warzenartige, rote Krystallgebilde zeigten, die sich beim Stehen an der Luft tiefer rot färbten.

Nach 6 Stunden wurde die Krystallmasse mit Wasser kurz zum Sieden erhitzt, um das Acetanilid in Lösung zu bringen,

und nach dem Auskrystallisieren durch den Schmp. 112° zu charakterisieren.

Beim Aufkochen mit Wasser blieben ein wenig Öl und Krystalle ungelöst. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag um 100° herum und ließ das Vorliegen eines Gemisches von Dichloracetanilid und Monochloracetanilid vermuten, das Pinner[1]) glaubte bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacetylanilid erhalten zu haben.

Fraktionierte Krystallisation führte zu Dichloracetanilid vom Schmp. 117°.

0,1953 g gaben 0,3381 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,2031 g „ 0,2838 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_7Cl_2NO$:		Gefunden:
C	47,07	47,21 %
H	3,46	3,34 „
Cl	34,77	34,58 „ .

Der Schmelzpunkt des zweiten Stoffes schwankte zwischen 80—87°; aus dem nächsten Versuch geht hervor, daß es sich um unreines Acetanilid handelt.

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 3 Mol. Anilin → Dichloracetanilid + Acetanilid + Blausäure.

In gleicher Versuchsanordnung wurden zu 3 g die dreifach molekularen Mengen Anilin gegeben. Die Reaktion nahm zuletzt unter starker Blausäureentwicklung explosionsartigen Verlauf.

In wenigen Minuten war die ganze dunkelrote Flüssigkeit zu einem rotgelben Krystallkuchen erstarrt, dessen Oberfläche mit den dunkelroten warzenähnlichen Gebilden besetzt war. Durch Kochen mit Wasser wurde Acetanilid herausgelöst; durch Lösen mit Natronlauge und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gelang es das Dichloracetanilid rein zu erhalten.

Der in Natronlauge schwer lösliche Rückstand wollte nach häufigem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt annehmen. Es zeigte sich, daß die Krystalle sich an der Luft dunkler färbten, eine Eigenschaft, die etwa noch vor-

[1]) Ber. **10**, 1063 (1877).

handenem verharzten Anilin zugeschrieben wurde. Die Krystallmasse wurde der Dampfdestillation unterworfen, bis im Destillat kein Anilin mehr nachzuweisen war.

Die Krystalle hatten sich gelöst, und beim Erkalten der Lösung schieden sich blättrige Krystalle neben derben monoklinen Prismen ab. Die ersteren waren in heißem Wasser leicht löslich und schmolzen bei 111° (Acetanilid), die letzteren in heißem Wasser schwer, in wäßrigem Alkohol leicht löslich und schmolzen bei 117° (Dichloracetanilid).

0,1743 g gaben 0,4538 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

Berechnet für C_8H_9ON:		Gefunden:
C	71,11	71,00 %
H	6,72	6,67 „ .

0,1769 g gaben 0,3066 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
0,2114 g „ 0,2960 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_7Cl_2NO$:		Gefunden:
C	47,07	47,27 %
H	3,46	3,38 „
Cl	34,77	34,64 „ .

β-Dichlor-α-oxäthylacrylsäureester + Wasser → Dichloracetaldehyd + Alkohol + Kohlendioxyd.

$$CCl_2{:}C(O.C_2H_5).COOC_2H_5 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,C_2H_5OH + CCl_2H.CO.COOH \rightarrow CCl_2H.CHO + CO_2.$$

6 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Ester ging unter langsamer Gasentwicklung in Lösung, nach 1 1/4 Stunden war die Verseifung beendet. Kohlendioxyd wurde nachgewiesen und aus dem Geruch und dem Silberspiegel auf die Anwesenheit von Aldehyd geschlossen. Zu dessen näherer Charakterisierung wurde nach Pinner[1]) der Aldehyd mittels Hydroxylamin in das Glyoxim vom Schmp. 177—178° übergeführt.

0,1279 g gaben 0,1268 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,1346 g „ 38,2 ccm feuchten N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$:		Gefunden:
C	27,27	27,04 %
H	4,55	4,69 „
N	31,82	32,02 „ .

[1]) Ber. 17, 2000 (1884).

Dichlorketenacetylcyanhydrin → Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol),

$CCl_2:C(O.OC.CH_3).CN + H_2 \rightarrow CCl_2H.CH(O.CO.CH_3).CN.$

1. 5 g frisch bereitetes Dichlorketenacetylcyanhydrin wurden in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 0,05 g kolloidalem Palladium der Reduktion unterworfen. Nach 16 Stunden waren 30 ccm Wasserstoff (ber. 622) aufgenommen. Der Versuch wurde abgebrochen; bei der Destillation im Hochvakuum wurden Spuren von Essigester und Alkohol verjagt, im übrigen unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

2. 5 g wurden in 10 ccm trockenem Äther gelöst und mit Platinmohr der Reduktion unterworfen. Nach anfangs schneller Absorption wurden in 9 Tagen 624,3 ccm (ber. 622) aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde filtriert und nach Vertreiben des Äthers im Hochvakuum fraktioniert. Nach zweimaligem Rektifizieren konnte eine farblose, leicht bewegliche, etwas stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 42—43° bei 6 mm Druck aufgefangen werden (Dichlormethylcyanacetylcarbinol).

0,1147 g gaben 0,1396 g CO_2 und 0,0303 g H_2O.
0,1629 g „ 0,2549 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_5O_2NCl_2$:		Gefunden:
C	32,92	33,19 %
H	2,77	2,95 „
Cl	38,96	38,71 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Chlorwasserstoff → Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin (Dichlormethyl-chlor-cyan-acetylcarbinol),

$CCl_2:C(O\ OC.CH_3).CN + HCl \rightarrow CCl_2H.CCl(O.CO.CH_3).CN.$

In ein Gefäß mit 5 g Dichlorketenacetylcyanhydrin wurde nach dem Verdrängen der Luft mittels trockenem Kohlendioxyd trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Kühlung war nötig, da die Absorption sehr heftig und unter erheblicher Wärmeentwicklung verlief. Es bildete sich eine dickflüssige Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen war, auch nicht nach dem Impfen mit Chloralacetylcyanhydrin. Bei der Destillation färbte sich der Kolbeninhalt bei Temperaturen über

105° allmählich schwachrot, über 150° dunkelrot. Bei 163° begann die Destillation, und dann stieg das Thermometer sehr schnell auf 202°, wobei die Flüssigkeit bis auf kleine Mengen harziger Schmiere überging. Krystallisation konnte nicht erzielt werden.

0,1547 g gaben 0,1583 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
0,2203 g „ 0,4392 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_4O_2NCl_3$:		Gefunden:
C	27,78	27,91 %
H	1,86	2,04 „
Cl	49,17	49,32 „ .

Ob Chloralacetylcyanhydrin (Schmp. 31°) oder das unbekannte Dichloracetaldehydchloracetylcyanhydrin vorliegt, sollte durch Herstellung der entsprechenden Säureamide und durch das Studium deren Hydrolyse ermittelt werden:

$$CCl_3.CH(O.CO.CH_3).CO.NH_2 + 2H_2O \rightarrow CCl_3.CH(OH).COOH$$
$$CCl_2H.CCl(O.O.CH_3).CO.NH_2 + 3H_2O \rightarrow CCl_2H.CO.COOH.$$

Trichlormilchsäure bzw. Dichlorbenztraubensäure müßten entstehen.

Einfacher erscheint aber die Behandlung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure, da dabei neben Essigsäure entweder Trichlormilchsäure und deren Abbauprodukte Trichloracetaldehyd und Ameisensäure oder **Chlorwasserstoffsäure, Blausäure** oder **Dichloressigsäure** auftreten.

$$CCl_3.CH(O.CO.CH_3).CN \rightarrow CH_3.COOH + CCl_3.CH(OH).CN \rightarrow$$
$$CCl_3.CH(OH).COOH \rightarrow CCl_3.CHO + HCOOH;$$
$$CCl_2H.CCl(O.CO.CH_3).CN \rightarrow CH_3.COOH + ClH + CCl_2H.C(OH)_2.CN$$
$$\rightarrow CCl_2H.CO.OH + HCN.$$

Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wurde als

Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin

erkannt.

5 g wurden mit 10 ccm halogenfreier 33 prozent. Schwefelsäure eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Verjagen der Blausäure im offenen Kolben wurde die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert. Die Fraktion bei 118°

wurde als Essigsäure, die von 188—192° als Dichloressigsäure angesprochen. Zum Nachweis der Salzsäure neben der Blausäure wurde die wäßrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag, der Chlor- und Cyansilber nebeneinander enthalten konnte, wurde gut ausgewaschen und mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Ein Teil ging in Lösung, das Ungelöste wurde nach Dekantieren der darüberstehenden Flüssigkeit abermals mit obengenannter Mischung gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann mit der zehnfachen Menge reiner Ammoniumcarbonatlösung geschüttelt. Alsdann wurde filtriert und dem Filtrat reines Bromkalium zugesetzt, das eine milchige Trübung verursachte, die bald Flocken von Bromsilber absetzte.

Dichlorketenacetylcyanhydrin → salzsaurer Iminoäther der α-Chlor-acetyl-β-β-Chlormilchsäure,

$CCl_2:C(O.CO.CH_3).CN \rightarrow CCl_2H.CCl(O.CO.CH_3).C(OC_2H_5):NH.HCl.$

5 g wurden mit der molekularen Menge Äthylalkohol (1,3 g), der über Ätzkalk destilliert war, versetzt und unter starker Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Erhebliche Wärmeentwicklung zeigte sich; nach 35 Minuten wurde das noch ölige Reaktionsprodukt, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, im Eisschrank sich selbst überlassen. Innerhalb zweier Tage war die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Nach Verdunsten des Chlorwasserstoffes wurden die Krystalle mit trockenem Äther gewaschen und auf Ton gepreßt.

Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, trat bei 93—94° Aufblähen unter Gasentwicklung ein. Das Gas war Chloräthyl.

0,1332 g gaben 0,1872 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.
0,1378 g „ 0,2651 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{11}O_2NCl_4$:		Gefunden:
C	28,19	28,33 %
H	3,40	3,69 „
Cl	47,44	47,57 „ .

Monobromacetaldehyd → Keten →
Diketocyclobutan,

$$CH_2Br-CHO \rightarrow CH_2=CO \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad | \\ CO-CH_2 \end{matrix}.$$

5 g Bromacetaldehyd wurden mit der 1 1/2 molekularen Menge (6,2 g) Triäthylamin im Bombenrohr eingeschmolzen. Die Base wurde in einem besonderen Röhrchen zugegeben, so daß ein Mischen der beiden Flüssigkeiten bei entsprechender Stellung des Bombenofens in der Kälte vermieden wurde. Die Bombe wurde allmählich auf 130—135° erhitzt und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten zeigte sich eine sehr erhebliche Abscheidung brauner Krystalle und über derselben eine wasserhelle Flüssigkeit. Das Öffnen der Bombe erfolgte trotz vorheriger Abkühlung explosionsartig, und die Flüssigkeit verpuffte unter Verbreitung eines unangenehmen, Kopfschmerzen erregenden stechenden Geruches, was auf das Vorliegen von verflüssigtem Keten schließen ließ.

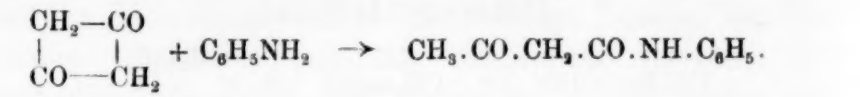
Die Untersuchung des ätherischen Auszuges des Bombeninhaltes ergab keine Aufklärung.

Aus der braunen Krystallmasse konnten durch Wasser 6,4 g (ber. 7,37) Triäthylaminbromhydrat herausgelöst werden.

Bei einem anderen Versuche wurden 5 g Aldehyd mit nur etwas mehr als der molekularen Menge Triäthylamin eingeschmolzen und in der gleichen Weise behandelt. Es hatte sich weniger klare Flüssigkeit über den Krystallen gebildet. Beim Öffnen der Bombe wurde das Gas über Wasser aufgefangen, von dem es sehr schnell absorbiert wurde. Die wäßrige Lösung zeigte deutlich saure Reaktion.

Die im Bombenrohr verbliebene Flüssigkeit hatte braune Farbe angenommen. Der ganze Bombeninhalt wurde mit Äther versetzt und 1 1/2 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Der gelbbraune Auszug wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und dann destilliert. Nach zweimaligem Rektifizieren wurden 1,5 g klare Flüssigkeit vom Sdp. 125—126° des Diketocyclobutans erhalten. Mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt, bildeten sich wohl-

ausgebildete Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 84—85° des Acetessigsäureanilids zeigten.



0,1264 g gaben 0,3148 g CO_2 und 0,0713 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	67,76	67,93 %
H	6,26	6,31 „ .

Aus der Krystallmasse konnten 6,5 (ber. 7,37) g Triäthylaminbromhydrat gewonnen werden.

Göttingen, September 1921.

Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion.

Von

Walter Hückel.

[Aus dem allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Schon Brühl[1]) hat gefunden, daß die aus Kohlenstoffverbindungen abgeleiteten Atomkonstanten der Molekularrefraktion, die Atomrefraktionen, bei einer Anzahl von Elementen nahe mit den aus den freien Elementen erhaltenen Atomrefraktionen übereinstimmen. Kürzlich ist es nun v. Weinberg[2]) aufgefallen, daß die in entsprechender Weise berechneten Atomkonstanten der Verbrennungswärme für Kohlenstoff und Wasserstoff angenähert die Werte der Verbrennungswärme der freien Elemente darstellen. Die physikalische Bedeutung dieser auffallenden Übereinstimmungen ist bisher jedoch kaum erörtert worden, denn die Arbeiten v. Weinbergs[3]) gründen sich auf bereits von Fajans[4]) bestrittene Anschauungen über die physikalische Bedeutung der Atomkonstanten. In der vorliegenden Arbeit soll daher zunächst ganz allgemein diese Bedeutung festgelegt und sodann die Bedeutung der oben erwähnten auffallenden Übereinstimmungen besprochen werden.

Atom- und Bindungskonstanten.

Gewöhnlich benutzt man zur Berechnung der Werte von Eigenschaften, die in ihren Grundzügen additiven Charakter zeigen, sogenannte Atomkonstanten. Diese erhält man aus den Werten bekannter Verbindungen unter der Annahme, daß jedes gleichartige Atom stets denselben Beitrag zur Eigenschaft

[1]) Ph. Ch. 7, 1 (1891). [2]) Ber. 52, 1501 (1919).
[3]) Ber. 52, 1501 (1919); 53, 1347, 1519 (1920).
[4]) Ber. 53, 643 (1920).

liefert, eine Annahme, die in der Additivität der betreffenden Eigenschaft ihre Stütze zu finden scheint. Nun lassen sich aber in einer Verbindung ebenso wie gleichartige Atome die gleichartigen Bindungen zusammenzählen, und man kann darauf eine andere Berechnungsmethode gründen, die jeder Bindungsart einen bestimmten Beitrag zur Eigenschaft zuteilt, und erhält so für jede Bindungsart einen Wert, die Bindungskonstante. Diese Methode ist kürzlich von Steiger[1]) angewandt worden. Eine unmittelbare physikalische Bedeutung kommt von vornherein weder den Atom-, noch den Bindungskonstanten zu; diese sind vielmehr zunächst nur bequeme, an sich gleichberechtigte Rechenhilfsmittel. Im allgemeinen wird nämlich die Additivität einer Eigenschaft sowohl auf atomarer wie konstitutiver Grundlage beruhen. Beide Einflüsse auf den Zahlenwert der Eigenschaft lassen sich nur in besonderen Fällen trennen, nämlich nur dann, wenn besondere, neuartige Wege die Berechnung eines dieser beiden Einflüsse für jede Art der im Molekül vorkommenden Atome bzw. Bindungen ermöglichen. Eine solche Trennung hat Fajans[2]) bei der Zerlegung der Verbrennungswärmen durchgeführt: Hier führt die Kenntnis der Dissoziationswärme des H_2 zur Kenntnis der Verbrennungswärme des atomaren H, und die angenäherte Kenntnis der Sublimationswärme des Diamants zur Verbrennungswärme des atomaren C. Daraus folgen weiter die Anteile der Bindungen an der Verbrennungswärme, nämlich die Energien der Bindungen C—C und C—H. Es soll hier noch einmal betont werden, daß diese Anteile nicht durch die Werte der Bindungskonstanten wiedergegeben werden, ebensowenig wie der Anteil der Atome an der Verbrennungswärme durch die Atomkonstanten wiedergegeben wird. In beiden Konstanten sind diese Anteile atomarer und konstitutiver Natur miteinander verquickt.

Ganz allgemein findet man nun in den Atomkonstanten den konstitutiven Anteil einer additiven Eigenschaft, der auf der Additivität gleichartiger Bindungen beruht, und umgekehrt in den Bindungskonstanten den atomaren Anteil, der auf der Additivität gleichartiger Atome beruht, wieder, wenn man

---

[1]) Ber. 54, 1381 (1921). [2]) Ber. 53, 643 (1920).

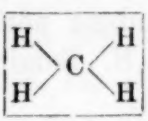
zahlenmäßige Zerlegung nach beiden Konstanten vornimmt und die rechnerischen Zusammenhänge vergleicht, die sich aus den Verhältnissen Atomzahlen : Bindungszahlen ergibt. So steigen bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen Zahl der C-Atome wie Zahl der C—C-Bindungen mit jedem Gliede um 1, Zahl der H-Atome wie der C—H-Bindungen um 2 an; das erste Glied der Reihe, CH_4, hat 1 C gegen 0 C—C-Bindungen, 4 H gegen 4 C—H-Bindungen. Daraus folgen leicht folgende, von Steiger[1]) angegebenen Zusammenhänge, wenn (C) und (H) Atom-, (C—H) und (C—C) Bindungskonstanten bedeuten:

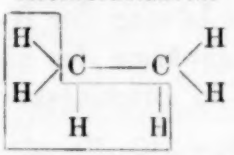
$$(C) = 2\,(C{-}C)$$
$$2\,(H) = 2\,(C{-}H){-}(C{-}C)$$
$$(C{-}H) = \frac{1}{2}\,(C)$$
$$(C{-}C) = \frac{(C)}{4} + (H)\,.$$

D. h. bei der Berechnung der Atomkonstanten 2 (H) gehen in deren Wert die nur durch Bindung bedingten Werte der Eigenschaft mit ein, und zwar der Bindungswert der C—H-Bindung mit dem Faktor 2, der C—C-Bindung mit dem Faktor -1. Umgekehrt besagt die Gleichung für (C—H), daß bei der Berechnung der Bindungskonstanten (C—H) die nur vom Atom bedingten Werte mit eingehen, und zwar die Werte von C und H mit den Faktoren $\frac{1}{4}$ und 1.

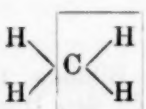
Folgende Bilder machen die Berechnungsweise der Atom- und der Bindungskonstanten anschaulich.

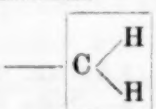
Atomkonstanten.





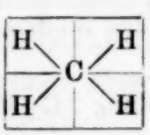
$C_2H_6 - CH_4 = CH_2$





$CH_4 - CH_2 = 2\,(H)$

Bindungskonstanten.



$$(C{-}H) = \frac{CH_4}{4}\,.$$

[1]) A. a. O.

Die Buchstaben C und H bedeuten die Werte der Eigenschaft, die dem Atom zukommen (Atomwerte), die kurzen und langen Striche die durch die Bindung zwischen C- und H- bzw. C- und C-Atom bedingten Bindungswerte. Durch die Kästchen werden gleiche Werte der Eigenschaft herausgeschnitten. Man sieht, daß bei der Berechnung der Atomkonstanten 2 H nicht der Atomwert für diese 2 H-Atome allein übrig bleibt, sondern es bleiben noch der Wert für 2 C—H-Bindungen zuviel, und der Bindungswert für eine C—C-Bindung zuwenig außerhalb des Kästchens. Bei der Bindungskonstanten (C—H) ist in jedem der vier Kästchen der ganze Atomwert für 1 H, und der vierte Teil des Atomwertes für 1 C mit eingeschlossen.

Die Atomkonstanten der Verbrennungswärme.

Die auf die angegebene Weise berechneten Atomkonstanten (C) und (H) der Verbrennungswärme scheinen mit der Verbrennungswärme des Diamants und des H_2 vergleichbar zu sein. (C) = 96 Cal ist nahe gleich der Verbrennungswärme des Diamants = 94,5 Cal. Diese setzt sich, wie Fajans[1]) gezeigt hat, zusammen aus dem Energiewert zweier C—C-Bindungen, die gelöst werden, und der Verbrennungswärme des so entstandenen atomaren C, entspricht also der Atomkonstanten (C) nach der Gleichung (C) = 2(C—C) und ist daher mit ihr vergleichbar. Es läßt sich daraus also nichts auf den absoluten Energiewert der C—C-Bindung schließen, sondern nur, daß $C—C_{Diamant}$ angenähert = C—C in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist.

Weiter ist 2(H) = 60 Cal angenähert gleich der Verbrennungswärme des H_2 = 67,5 Cal. Letzterer setzt sich zusammen aus der Energie, die zur Lösung der H—H-Bindung nötig ist, und aus der Verbrennungswärme des atomaren H. Somit wird angenähert, ausgedrückt in Bindungskonstanten:

$$(H—H) = 2(C—H)—(C—C),$$

d. h. in Worten:

Auflösung 1 H—H-Bdg. Bildung 1 H_2O	=	Auflsg. 2 C—H-Bdgn., Bildung 1 C—C-Bdg., Bindungswert in den Bindungskonstanten Bildung $\frac{1}{2}CO_2$, 1 H_2O, Verschwinden von $\frac{1}{2}CO_2$, Atomwert in den Bindungskonstanten.

Auflösung 1 H—H-Bdg. = Auflsg. 2 C—H-Bdgn., Bildung 1 C—C-Bd.

[1]) A. a. O.

Die Bildungsenergie zweier C—H-Bindungen ist nahezu gleich der Bildungsenergie der H—H-Bindungen im H_2-Molekül und der Bildungsenergie der C—C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder im Diamanten. Die Bildungsenergie einer C—H-Bindung kann man sich daher aus zwei Teilen zusammengesetzt denken: $\frac{C—C}{2}$, der dem C-Atom in gegenseitiger Bindung zukommt, und $\frac{H—H}{2}$, der dem H-Atom in gegenseitiger Bindung im H_2 eigen ist. C—C und H—H bedeuten hier im Gegensatz zu (C—C) und (H—H) die wahren Bindungsenergien.

Die Bedeutung der ungefähren energetischen Gleichwertigkeit zweier C—H mit einer C—C + einer H—H-Bindung liegt darin, daß sämtlichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen ungefähr dieselbe Beständigkeit zukommen muß. Genau gilt freilich $2C—H > H—H + C—C$.

Das folgt auch ohne weiteres aus der aus calorimetrischen Messungen abgeleiteten Gleichung:

$$C_2H_6 + H_2 = 2\,CH_4 + 15{,}5\ \text{Cal.}$$

Eine ebenfalls geringe Wärmetönung findet bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen statt:

$$C + 2\,H_2 = CH_4 + 18\ \text{Cal.}$$

Man kann diese Gleichungen folgendermaßen lesen. 1. Die Hydrierungswärmen von Diamant und von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind nur wenig voneinander verschieden. Daraus folgt die ungefähre energetische Gleichwertigkeit der C—C-Bindung im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen; aus der geringen Energiedifferenz der Hydrierungswärme ergibt sich ein Energieunterschied von 6,5 Cal. 2. Die Hydrierungswärmen von Diamant und Kohlenwasserstoffen sind klein. Daraus folgt ungefähre energetische Gleichwertigkeit zweier C—H- mit einer C—C- + H—H-Bindung, und damit auch, im Verein mit 1., die auffallende Annäherung der Werte der Atomkonstanten an die Werte der Verbrennungswärme der freien Elemente, indem sich bei deren Berechnung dieser geringe Energieunterschied noch auf beide Konstanten verteilt.

Die Atomkonstanten der Molekularrefraktion.

Die nahe Übereinstimmung der aus Verbindungen errechneten mit den aus den Elementen abgeleiteten Atomrefraktionen findet sich beim Kohlenstoff (Diamant), Wasserstoff, Chlor und Brom. Die Zerlegung der Molekularrefraktion nach Bindungskonstanten, denen nach Steiger[1]) eine unmittelbare physikalische Bedeutung in Kohlenwasserstoffen zukommt, während den Atomrefraktionen eine solche abzusprechen ist, läßt diese auffällige Übereinstimmung nicht mehr unmittelbar hervortreten; sie führt aber auch auf neue zahlenmäßige Zusammenhänge, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Die wahre Bedeutung der Atomrefraktionen (C) und (H) ergibt sich aus den eingangs erläuterten rechnerischen Zusammenhängen. Die Bedeutung der Bindungskonstanten (C—H) und (C—C) hat bereits v. Steiger[1]) dargelegt. Danach ist wieder

$$(H) = (C—H) - \tfrac{1}{2}(C—C)$$

nahezu

$$= \tfrac{1}{2}(H_2) = \tfrac{1}{2}(H—H).$$

Also kann man bei der Molekularrefraktion den Bindungsrefraktionswert der C—H-Bindung als aus zwei Teilen zusammengesetzt auffassen, aus einem, der dem C-Atom in der C—C-Bindung des Diamants (und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, vgl. Steiger, a. a. O.), und einem zweiten, der dem H-Atom in der Bindung des Wasserstoffmoleküls zukommt. Das ist beachtenswert, weil die Werte C—C und H—H, an zwei verschiedenen Elementen beobachtet, ganz unabhängig voneinander sind.

Um die physikalische Bedeutung dieser Zerlegungsmöglichkeit der Bindungsrefraktion C—H — die hier, wie Steiger gezeigt hat, mit dem wahren Bindungswert der Molekularrefraktion zusammenfällt und deshalb ohne Klammer geschrieben werden darf — in zwei Summanden zu verstehen, muß man auf die theoretische Ableitung des Ausdrucks für die Molekularrefraktion zurückgehen. Es ist unter der Annahme quasielastisch gebundener Elektronen im Molekül und unter der

[1]) A. a. O.

Voraussetzung, daß die Frequenz s^2 des gebrochenen Lichtes klein ist gegen die Eigenfrequenz ${s_0}^2$ der Elektronen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{e^2}{m}\,N\sum\frac{1}{{s_0}^2-s^2}.$$

Darin bedeuten e Ladung, m Masse des Elektrons, N Anzahl der Moleküle im ccm $= \frac{d}{M}\cdot N$ (N = Loschmidtsche Zahl $= 6{,}06\,.\,10^{23}$). Die Summation ist zu erstrecken über die Frequenzen sämtlicher Elektronen.

Die Möglichkeit der Zusammensetzung der Bindungsrefraktion 2 C—H aus den Summanden C—C und H—H besagt also, daß

$$\sum\frac{1}{s^2_{2\,\mathrm{C-H}}-s^2} = \sum\frac{1}{s^2_{\mathrm{C-C}}-s^2} + \sum\frac{1}{s^2_{\mathrm{H-H}}-s^2}.$$

Da in der Bindung H—H beide Atome als gleichwertig und damit wahrscheinlich auch beide an der Bindung beteiligten Elektronen als gleichwertig anzusehen sind, und das gleiche für die Bindung C—C gilt, so kann man für eine C—H-Bindung schreiben:

$$\sum\frac{1}{s^2_{\mathrm{C-H}}-s^2} = \frac{1}{s^2_{\mathrm{C}}-s^2} + \frac{1}{s^2_{\mathrm{H}}-s^2},$$

worin s_C und s_H die Frequenzen eines Elektrons im Diamant bzw. im H_2 bedeuten. An der Bindung C—H sind zwei Elektronen beteiligt. Obwohl aus der Möglichkeit, die Glieder mit s^2_C und s^2_H im Sinne der obigen Gleichung zu addieren, noch nicht eindeutig geschlossen werden kann, daß die beiden Summanden, aus denen sich $\sum\frac{1}{s^2_{\mathrm{C-H}}-s^2}$ zusammensetzt, tatsächlich $\frac{1}{s^2_{\mathrm{C}}-s^2}$ und $\frac{1}{s^2_{\mathrm{H}}-s^2}$ sind, wird man doch mit der Möglichkeit rechnen können, daß die Frequenzen, die den Elektronen zukommen, die die Bindung zwischen zwei C-Atomen und die zwischen zwei H-Atomen bewerkstelligen, in der C—H-Bindung erhalten geblieben sind.

Bei Chlor und Brom kann man nicht mehr von Bindungsfraktionen in dem Sinne sprechen, daß diese gleichbedeutend mit den Refraktionswerten der Bindungselektronen sind. Denn

hier werden, wie Steiger hervorhebt, bei der großen Anzahl der Elektronen im Atom auch nicht unmittelbar an der Bindung beteiligte Elektronen lichtbrechend wirken, und ihr Beitrag zur Refraktion wird als Atomwert in den errechneten Wert der Bindungskonstante (C—Cl) eingehen. Kennt man hier nun auch nicht den wahren Refraktionswert der Bindungselektronen, der für einen Vergleich mit den Zahlenwerten der C—C- und C—H-Bindungsrefraktionen erforderlich wäre, so kann man doch aus der Tatsache, daß die aus Verbindungen errechneten Atomrefraktionswerte nahe mit denen der Elemente übereinstimmen, entsprechende Schlüsse ziehen wie bei der C—H-Bindung. Auch hier kann man sich die Bindung zwischen C und Cl so vorstellen, daß in ihr die Frequenz des dem C in der C—C-Bindung zugehörigen Elektrons erhalten geblieben ist, und ebenso die Frequenzen der dem Cl-Atom im Chlormolekül zugehörigen Elektronen. Das scheint darauf hinzuweisen, daß sich die Bindung C—Cl ihrem Wesen nach wenig von der Cl—Cl-Bindung unterscheidet.

Zwischen den Bindungsrefraktionen der verschiedenen Bindungen bestehen möglicherweise noch weitere zahlenmäßige Zusammenhänge, für die eine theoretische Begründung vorläufig noch nicht zu geben ist. So ist die Refraktion für die C—C-Bindung im Diamant 1,05 genau gleich der Hälfte der Refraktion für die H—H-Bindung im H_2 2,10. Die unter der Voraussetzung, daß die Refraktionswerte der C—H-Bindung in ungesättigten Kohlenwasserstoffen gleich denen in gesättigten sind — eine Voraussetzung, die sicher nur angenähert erfüllt ist —, berechnete Refraktion der C=C-Doppelbindung 4,10[1]) ergibt sich gleich der Bindungsrefraktion der O=O-Bindung im O_2 4,08.[2]) Diese Tatsache erlaubt eine theoretische Deutung, wenn man voraussetzt, daß im O_2 nur die unmittelbar an der Bindung beteiligten Elektronen einen Einfluß auf die Lichtbrechung haben. Dann könnten nämlich C=C- und O=O-Bindung als gleichartig angesehen werden.

---

[1]) Steiger, a. a. O.
[2]) Ph. Ch. 7, 1 (1891).

Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren.

Von

H. Finger und **Lina Eirich.**

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1921.)

Durch eine Abänderung der Gattermannschen Aldehydsynthese sind unter Anwendung von Nitrilen[1]) und Cyanessigester statt der Blausäure hydroxylierte Ketone und Ketoncarbonsäuren erhalten worden. In neuester Zeit hat Karrer[2]) das Cyan zu analogen Synthesen verwendet. Schon vor dem Erscheinen der Karrerschen Arbeit haben wir die Einwirkung des Cyankohlensäureesters[3]) und der Salzsäure auf Phenole studiert. Es hat sich gezeigt, daß eine bequeme Methode zur Darstellung hydroxylierter Benzoylameisensäuren und Naphtoylameisensäuren vorliegt, die weiter zu verfolgen beabsichtigt ist. Die Reaktion verläuft jedenfalls in der Weise, daß sich zunächst das Imid des betreffenden Ketoncarbonsäureesters bildet. Wir haben, ohne diesen zu isolieren, das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser zum Ketonsäureester hydrolysiert; kochendes Wasser verseift in den meisten Fällen auch die Estergruppe leicht.

Bei Anwendung von Pyrogallol gestaltet sich der Versuch beispielsweise folgendermaßen:

12,6 g Pyrogallol, 8,5 g Cyankohlensäuremethylester und 5 g fein gepulvertes Chlorzink werden in 100 ccm Äther gelöst.

---

[1]) Hösch, Ber. 48, 1122 (1915); Sonn, Ber. 50, 1292 (1917).

[2]) Karrer, Helvet. Chim. Act. 4, 203 (1921).

[3]) Für die Überlassung des Cyankohlensäureesters sind wir Herrn Dir. Dr. Pfleger zu Dank verpflichtet.

Beim Durchleiten eines lebhaften Salzsäurestromes bis zur vollständigen Sättigung wird die Lösung unter Trübung dunkelrot und teilt sich in zwei Schichten, deren untere zunächst ein dunkelgefärbtes Öl darstellt, das allmählich zu einer zähflüssigen Masse erstarrt. Man gießt die überstehende hellere Ätherschicht ab; sie enthält etwas Ester und freie Säure. Der zähflüssige Rückstand wird beim Schütteln mit etwa 100 ccm Wasser in eine Masse feiner, weicher, schwachgelber Nadeln verwandelt. Bei längerem Stehen mit Wasser oder beim Erhitzen mit diesem wird der so erhaltene Ester zur freien Säure hydrolysiert. Zum Zweck der Analyse kann der Ester aus Äther–Ligroin umkrystallisiert werden, der Schmelzpunkt liegt dann bei 115°. Die Analyse ergab gut stimmende Werte. Die durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Methylalkohol erhaltene freie Säure krystallisiert beim Erkalten in oft zentimeterlangen, rotgelben Spießen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt der bei 110° getrockneten wasserfreien Säure liegt bei 171°.

0,1217 g gaben 0,2169 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_6O_6$ (198):		Gefunden:
C	48,48	48,60 %
H	2,96	2,80 „ .

Die Säure ist Beizenfarbstoff für chromgebeizte Wolle. Zur Darstellung des Natriumsalzes werden 1,98 g Säure mit einer konzentrierten Lösung von $^1/_{100}$ Mol. Natriumacetat verrieben. Aus der entstehenden farblosen Lösung scheidet sich das Natriumsalz rasch in weichen, farblosen Nadeln ab. Zum Umkrystallisieren dient Wasser unter Zugabe von Alkohol. Eine Natriumbestimmung entspricht der Zusammensetzung $C_8H_5O_6Na$.

Ein normales Anilinsalz läßt sich leicht als farblose, krystalline Masse vom Schmp. 138° erhalten, wenn man ätherische Lösungen der Säure und des Anilins zusammengibt.

Erhitzt man die Säure mit Anilin, so beginnt bei etwa 135° eine Kohlensäureentwicklung, nach deren Beendigung aus dem Rückstand mit Benzol eine Substanz herausgelöst wird, die nach dem Fällen mit Ligroin und nach Umkrystallisieren aus heißem Benzol kleine, rote Prismen vom Zersetzungspunkt

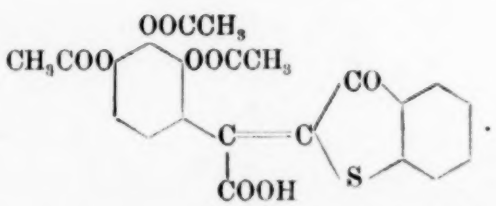
198° darstellt; sie ist identisch mit dem schon durch Dimroth[1]) und Gattermann[2]) bekannt gewordenen Trioxybenzylidenanilin der Stellung $\overset{1}{O}H\overset{2}{O}H\overset{3}{O}H\overset{4}{C}H{=}NC_6H_3$. Durch diesen Befund ist auch die Konstitution der Trioxybenzoylameisensäure bestimmt.

Ein p-Nitrophenylhydrazon der Säure wird durch Kondensation der Komponenten in Eisessiglösung unter Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure in der Hitze, ein Semicarbazon in kalter, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Hinzufügen von Natriumacetat leicht erhalten.

Das Nitrophenylhydrazon, $C_6H_2\overset{(OH)_3}{\underset{N.NHC_6H_4NO_2}{C{-}COOH}}$, bildet, aus Alkohol krystallisiert, rotgelbe Nadeln, die zwischen 230° und 240° unter Zersetzung schmelzen.

Die farblosen, aus verdünntem Alkohol erhaltenen Nädelchen des Semicarbazons zersetzen sich bei 230° unter Braunfärbung. Stickstoffbestimmungen ergaben für beide Derivate normale Werte.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen der Säure und des Oxythionaphtens in Essigsäureanhydridlösung unter Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure, so scheidet sich rasch ein Kondensationsprodukt ab, das nach Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol scharf abgeschnittene, flache, gelbrote Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt bildet. Es liegt das Triacetylderivat des Kondensationsproduktes mit Oxythionaphten vor:



Da aus der nach unserem Verfahren aus Resorcin leicht herstellbaren, schon bekannten Dioxybenzoylameisensäure ein analoges diacetyliertes Derivat entsteht, für das wir eine Total-

[1]) Ber. 35, 997 (1902).
[2]) Ann. Chem. 357, 344 (1907).

analyse ausgeführt haben, erschien eine Schwefelbestimmung ausreichend, die mit 7,38 % S an den theoretischen Wert 7,02 % nahe heranreicht.

Mit Benzoldiazoniumchlorid läßt sich Trioxybenzoylameisensäure leicht zu einem Azofarbstoff kuppeln, der kein besonderes Interesse bietet. Es sei hier bemerkt, daß die aus Resorcin erhaltene Dioxybenzoylameisensäure in sodaalkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid auch dann einen Disazofarbstoff bildet, wenn äquimolekulare Mengen verwendet werden. Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.